



Instituto Politécnico de Tomar

Escola Superior Tecnologias de Tomar

Miguel Jardim Vieira

Projecto de uma Unidade Laboratorial de Produção de Biodiesel

Projecto

Trabalho de Projecto orientado por:

Doutora Isabel Nogueira – Instituto Politécnico de Tomar

Doutor Henrique Pinho – Instituto Politécnico de Tomar

Projecto apresentado ao Instituto Politécnico de Tomar
para cumprimento dos requisitos necessários
à obtenção do grau de Mestre
em Tecnologia Química

À Família e à Ana

RESUMO

O presente trabalho, realizado no âmbito do trabalho final do Mestrado em Tecnologia Química, teve como objectivo o projecto de uma unidade de produção de biodiesel à escala laboratorial com fins não lucrativos, mas direccionado ao ensino, nomeadamente para apoio às aulas laboratoriais.

O biodiesel é um biocombustível que em Portugal e na Europa é incorporado no gasóleo, apesar de tecnicamente poder ser usado puro, com eventual necessidade de modificação nos motores. O seu processo de produção, inclusive já bem implementado em Portugal, é razoavelmente bem conhecido. Mas, continua a ser muito estudado numa perspectiva de optimização, e, principalmente, na avaliação de alternativas aos óleos vegetais, matérias-primas usuais, cuja sustentabilidade tem vindo a ser muito contestada.

Além de poder representar uma ferramenta valiosa de apoio ao ensino, uma unidade laboratorial poderá representar um meio de efectuar experimentações práticas, que possam conduzir a pistas para o uso de outras matérias-primas, no designado contexto dos biocombustíveis de terceira geração.

O projecto incidiu sobre a parte reaccional de um processo de produção de biodiesel, em que se optou por um processo em descontínuo, tendo como principal componente um reactor 'batch'. Os balanços de massa e de energia, e o dimensionamento dos equipamentos, foram realizados tendo como exemplo a transesterificação alcalina do óleo de soja com metanol, na presença de metóxido de sódio como catalisador, para um volume de mistura inicial de 3L.

Esta unidade laboratorial tem a particularidade de todos equipamentos estarem separados, facilitando futuros melhoramentos ou modificações, tendo como principais componentes o reactor, uma bomba centrífuga, que serve para agitação e deslocamento dos fluidos, um sistema de aquecimento através de um cabo de fibra de vidro isolado, e um permutador de calor de tubos concêntricos para o arrefecimento.

O investimento estimado para a implementação deste projecto é de cerca de 2600 €, em que a principal parcela é representada pelo custo de aquisição da bomba centrífuga.

Refere-se, por último, que a instalação poderá ser usada para outros sistemas reaccionais, e para a avaliação de propriedades termofísicas ou termoquímicas de líquidos ou soluções.

Palavras-chave: Ácidos Gordos, Biodiesel, Glicerol, Metanol, Óleo de Soja, Transesterificação.

ABSTRACT

This work was performed as part of the final work of the Masters in Chemical Technology and aimed at designing a not-for-profit laboratory plant for the production of biodiesel targeted to teaching, including laboratory classes.

Biodiesel is a biofuel which, in Portugal and Europe, is embedded in diesel, although technically it can be used in pure form by adapting vehicle engines.

This production process, already well implemented in Portugal, is fairly well known.

But it is still widely studied in order to be optimized and especially to assess alternatives to vegetable oils, common raw materials whose sustainability has been called into question.

Apart from being a valuable support tool to teaching, a laboratory unit would be very useful for carrying out practical experiments that could give us clues for the use of other raw materials in the abovementioned context of third generation biofuels.

The project consisted in monitoring the reactional aspect of the biodiesel production process with the use of a 'batch' reactor. The balances of mass and energy and equipment sizing were carried out taking as a reference the alkaline transesterification of soybean oil with methanol, in the presence of sodium methoxide as a catalyst, to a volume for a 3L initial mixture.

This laboratory unit has the particularity that all equipments are separated, facilitating future enhancements or modifications, with the main components the reactor, a centrifugal pump, which serves for agitation and displacement of fluids, a heating system through an insulated glass fiber cable and a heat exchanger for cooling concentric tubes.

The estimated investment for the implementation of this project is around € 2600 in which the major share is the cost of the centrifugal pump.

Finally, it should be noted that the plant could be used for other reaction systems and to evaluate thermochemical or thermophysical properties of fluids or solutions.

Keywords: Fatty Acids, Biodiesel, Glycerol, Methanol, Soybean Oil, Transesterification.

AGRADECIMENTOS

Aos orientadores Doutor Henrique Pinho e Doutora Isabel Nogueira, pelo apoio, disponibilidade, incentivo e partilha de conhecimentos.

Ao Eng. Francisco Ferreira, pelo apoio e informação inicial concebida, representante da empresa Enertagus.

Ao Professor Eng. Bruno Chaparro e colega Ivandry da Escola Superior de Tecnologia de Abrantes, pela informação fornecida.

À família, em especial a minha mãe, que estão longe, mas sempre perto.

À namorada pelo apoio e incentivo a realização deste projecto.

Aos amigos mais próximos que nos vão acompanhado.

Índice Geral

1.Introdução	1
1.1.Contextualização Histórica	1
1.2.Biodiesel	2
1.3.Emissões do Biodiesel	6
2.Matérias-Primas e Reacção de Transesterificação	9
2.1. Matérias-Primas	9
2.2. Reacção de Transesterificação	12
2.3. Reacções colaterais: Saponificação e hidrólise	13
2.4. O efeito dos álcoois.....	14
2.5. Métodos de obtenção de Biodiesel	16
2.6. Catálise alcalina	17
2.7. Catálise ácida	19
3. Processo de produção	21
3.1. Processo de produção em descontínuo	24
4. Balanços de Massa e de Energia.....	26
4.1. Balanços de Massa.....	26
4.2. Balanços de Energia.....	30
4.2.1. Aquecimento do óleo antes da reacção.....	30
4.2.2. Arrefecimento da mistura reaccional	33
5. Descrição e dimensionamento dos equipamentos	41
5.1. Reactor “batch”	41
5.1.1. Material de construção.....	41
5.1.2. Dimensionamento do Reactor.....	43
5.1.3. Acessórios do reactor.....	46

5.2. Bomba centrífuga.....	48
5.3. Aquecedor e permutador de calor	50
5.4. Tubagem e Válvulas	51
5.5. Orçamentação	53
6. Considerações Finais	55
7. Bibliografia.....	57

Índice de Figuras

Figura 1 - Rudolf Diesel (1858 – 1913) com a patente do seu motor.....	2
Figura 2 - Variação de emissões em relação á percentagem de Biodiesel: NO _x - óxidos de azoto; PM - partículas sólidas; CO - monóxido de carbono; HC - hidrocarbonetos	6
Figura 3 - Reacção de transesterificação.....	12
Figura 4 - Etapas da reacção de transesterificação por catálise alcalina, do triacilglicerol a ésteres de ácidos gordos. Passos de 1 a 4 são repetidos duas vezes para se obter três ésteres alquilo e glicerol.....	18
Figura 5 - Diagrama de blocos do processo de produção de Biodiesel em descontínuo.....	23
Figura 6 - Parte reaccional do processo em descontínuo, com bomba centrífuga como meio de agitação do processo.....	25
Figura 7 - Diagrama de fluxo da parte reaccional.....	25
Figura 8 - Evolução da temperatura da mistura reaccional com o tempo.....	40
Figura 9 - Reactor em aço inox 316 com suporte, desenhado em solidworks.....	43
Figura 10 - Projecção a três dimensões (3D) da linha de processo da parte reaccional, desenvolvida no programa Google SketchUp.....	52

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Média de emissões do Biodiesel comparado ao Diesel convencional.....	7
Tabela 2 - Nomenclatura e características de alguns ácidos gordos.....	10
Tabela 3 - Composição de ácidos gordos em percentagem de peso de alguns óleos	11
Tabela 4 - Comparação de algumas propriedades de diferentes álcoois.....	15
Tabela 5 - Revisão dos catalisadores homogéneos alcalinos.....	18
Tabela 6 - Dados referentes a massa molar e a densidade.....	20
Tabela 7 - Dados referentes a massa molar e a densidade.....	26
Tabela 8 - Balanço de massa entre os reagentes (correntes de entrada) e os produtos (correntes de saída).....	28
Tabela 9 - Apresentação dos balanços de massa aproximados em volume.....	29
Tabela 10 - Balanço de massa referente ao volume pretendido de 3L de mistura inicial.....	30
Tabela 11 - Massa das diferentes peças do equipamento que constituem a linha de recirculação durante o aquecimento do óleo.....	32
Tabela 12 - Massa específica dos constituintes da mistura reaccional e da água.....	36
Tabela 13 - Capacidade calorífica a pressão constante dos constituintes da mistura reaccional e da água.....	36
Tabela 14 - Viscosidade dos constituintes da mistura reaccional e da água.....	36
Tabela 15 - Condutividade térmica dos constituintes da mistura reaccional e da água.....	36
Tabela 16 - Valores médios estimados para as propriedades termo-físicas da mistura reaccional.....	38
Tabela 17 - Cálculo dos coeficientes parciais de transferência de calor dos dois lados do permutador.....	38
Tabela 18 - Composição padrão de alguns aços austeníticos da série 300.....	42
Tabela 19 - Caracterização do reactor.....	46
Tabela 20 - Caracterização do medidor de pressão.....	47
Tabela 21 - Caracterização do sensor de pressão.....	47

Tabela 22 - Caracterização da válvula de segurança.....	48
Tabela 23 - Bomba Centrífuga 316 aço inox por accionamento magnético.....	50
Tabela 24 - Bomba centrífuga por accionamento magnético.....	50
Tabela 25 - Caracterização do equipamento de aquecimento, cabo de fibra de vidro.....	51
Tabela 26 - Estimativa dos custos na aquisição de toda a instalação.....	53

1. Introdução

1.1. Contextualização Histórica

Nos últimos anos, a energia e os combustíveis tornaram-se um grande problema em todo o mundo, principalmente por causa dos constantes aumentos dos preços do petróleo e dos outros recursos fósseis, mas também por causa do aumento da consciência pública, da preocupação sobre a segurança energética e sobre as questões ambientais, como por exemplo as alterações climáticas [1].

Neste contexto, a maior parte das nações, e em particular a União Europeia, têm vindo a promover a utilização de fontes renováveis de energia. No caso particular dos combustíveis rodoviários, o biodiesel tornou-se o líder dos biocombustíveis para os motores a diesel, pois possui propriedades muito semelhantes aos combustíveis fósseis. O biodiesel pode ser adicionado ao gasóleo, até cerca de 7% em volume sem que seja necessário efectuar qualquer alteração nos veículos mais recentes, o que facilitou a sua penetração no mercado. Outra razão para a fácil inserção no mercado é o facto de a tecnologia de produção do biodiesel ser relativamente fácil, tanto em grande como em pequena escala [1]. O biodiesel consiste em ésteres metílicos dos ácidos gordos, sendo usualmente obtido por transesterificação de óleos vegetais virgens.

É de conhecimento geral que os óleos vegetais e gorduras animais, foram investigados como combustível diesel bem antes da crise energética dos anos 70. Depois da primeira crise petrolífera, e por razões óbvias no início de 1980 renovou-se o interesse na pesquisa e utilização de combustíveis alternativos. É também conhecido que Rudolf Diesel (1858-1913), o inventor do motor que ainda ostenta o seu nome, tinha algum interesse nestes combustíveis. No entanto, o início da história de combustíveis vegetais à base de óleo diesel é muitas vezes apresentada de forma inconsistente, e "factos" que não são compatíveis com as próprias declarações de Diesel são encontrados com frequência [2].

Rudolf Diesel patenteou o primeiro motor diesel em 1892 (Figura 1), em Berlim, na Alemanha, onde trabalhou para a empresa “Linde Enterprises”, antes de se mudar para Paris. Em 1894, ele demonstrou um motor de escala de produção com quase 3 m de altura, que explodiu, tendo o inventor escapado com vida. Em 1900, na Exposição Mundial de Paris, demonstrou um motor diesel que funcionava com óleo de amendoim como combustível. Antes de sua misteriosa morte em 1913, Rudolf Diesel afirmou [3]:

"O uso de óleos vegetais como combustível de motor pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem tornar-se, no curso do tempo, tão importantes como o petróleo e os produtos de alcatrão e de carvão do presente."



Figura 1:Rudolf Diesel (1858 – 1913) com a patente do seu motor [4].

1.2. Biodiesel

Conforme já referido, o biodiesel consiste em ésteres de óleos vegetais, podendo ser usado como combustível alternativo para motores diesel, puro ou em misturas com o gasóleo. Comercialmente é designado pela sigla BXX, onde XX representa a fracção volumétrica do biodiesel. Por exemplo, B7 representa 7% de biodiesel e 93% de gasóleo, e B100 representa 100% de biodiesel. A utilização de biodiesel puro (B100), é possível na maior parte dos veículos modernos, mas não se tem generalizado essa prática porque vigora a Norma EN 590, que limita a incorporação do biodiesel no gasóleo a apenas 7%. As

misturas acima deste valor têm de ser comercializadas de forma separada do gasóleo, o que aumenta os custos na distribuição e na gestão das estações de serviço.

Num âmbito mais localizado, o bioetanol representou a primeira frente na procura de biocombustíveis rodoviários, mas o biodiesel tornou-se em poucos anos uma solução usada a nível mundial. O processo de produção do biodiesel é mais simples que o processo de produção do bioetanol, e a disponibilidade dos óleos vegetais é superior à disponibilidade de matérias-primas ricas em açúcares ou amidos. Por outro lado, a produção de biodiesel colocou pressão nos mercados dos óleos vegetais, principalmente nos casos em que os óleos têm usos alimentares, como é o caso do óleo de soja.

O interesse na produção de biodiesel adveio da sua natureza menos poluente e renovável, em oposição ao diesel convencional [5].

Tal como o gasóleo, o biodiesel é caracterizado pelas suas propriedades físicas e termoquímicas, como por exemplo a densidade, a viscosidade, o índice de iodo, o índice de acidez, o ponto de névoa (*cloudpoint*), o ponto de fluidez (Pourpoint), o número de cetano, o poder calorífico e a volatilidade [5]. Entre as propriedades referidas, algumas são características da indústria dos combustíveis:

- Índice de iodo – representa o grau de insaturação nos ésteres alquílicos, é um indicador de tendência para o material polimerizar e para formar depósitos, provocando a diminuição no tempo de vida dos motores.
- Índice de acidez – representa a quantidade de ácidos gordos livres no biodiesel.
- O ponto de névoa – representa a temperatura a que se começam a formar cristais (partículas sólidas) no combustível, e que podem provocar o mau funcionamento do motor – quanto menor este índice, melhor (gasóleo = -12 °C; biodiesel de soja = 3 °C);
- O ponto de fluidez – representa a temperatura mais baixa a que o combustível ainda flui – quanto menor este índice, melhor (gasóleo = -23°C; biodiesel de soja = -3 °C);
- O número de cetano, ou índice de cetano – trata-se de um indicador da facilidade de um combustível entrar em ignição por compressão (100 = cetano (n-hexadecano); 0 = 1-metil-naftaleno; gasóleo = 49; biodiesel de soja = 55).

A maioria do biodiesel produzido actualmente é através de óleo de soja, por transesterificação com metanol na presença de um catalisador alcalino (hidróxido de sódio

ou metóxido de sódio). A utilização do óleo de soja, ou de outros óleos com aplicações na alimentação humana ou animal, para a produção de biodiesel tem sido apontada como um factor de desestabilização dos mercados, e de impacto negativo na agricultura, além de criar uma pressão de custos também nos produtores do biodiesel. No entanto, existem grandes quantidades de óleos e gorduras a baixo custo, tais como resíduos de restaurantes e gorduras animais, que podem ser convertidos em biodiesel. O problema com o processamento a baixo custo é que os óleos e as gorduras muitas vezes contêm grande quantidade de ácidos gordos livres, que não podem ser convertidos em biodiesel utilizando um catalisador alcalino [5]. Existem ainda outras alternativas, que passam pela obtenção de óleos que não concorram nos mercados agro-alimentares, como é o caso da utilização de algas.

Apesar dos problemas associados com a disponibilidade ou sustentabilidade das matérias-primas, e que poderão vir a ser solucionados no futuro, o Biodiesel tem várias vantagens em comparação com o gasóleo, para além de ser plenamente competitivo, na maioria dos aspectos técnicos [3]:

- Derivar de um recurso renovável doméstico, reduzindo assim a dependência de petróleo;
- Biodegradabilidade;
- Redução da maioria das emissões (com excepção dos óxidos de nitrogénio, NO_x);
- Ponto de fulgor elevado, o que favorece a segurança de manuseamento e de armazenamento;
- Maior poder de lubrificação dos motores.

Um dos problemas associados ao biodiesel é o seu preço, pois é usualmente mais elevado que o preço do gasóleo. Em alguns países torna-se apenas atractivo com os incentivos legislativos e regulamentares ou através de subsídios em forma de, por exemplo, redução dos impostos especiais sobre o consumo. O preço mais alto também pode ser compensado pelo uso de matérias-primas mais baratas, como por exemplo através da utilização de óleos usados. Outras das desvantagens do biodiesel decorrem do aumento das emissões de NO_x, face ao uso do gasóleo, e a menor estabilidade quando exposto ao ar (estabilidade oxidativa) [3].

As principais vantagens atribuídas ao biocombustíveis, e ao Biodiesel, estão associadas aos benefícios ambientais: o uso de biocombustíveis representa um menor impacto na tendência observada de aquecimento global, por as emissões de compostos com efeito de estufa serem mais reduzidas, e por representar globalmente um processo com contribuição quase nula para o aumento de dióxido de carbono na atmosfera. Além das vantagens ambientais, o uso de biodiesel e de outros biocombustíveis permite criar uma maior independência energética e, segundo algumas perspectivas, pode significar um impacto positivo na agricultura, desde que se concilie a produção de culturas energéticas com as culturas alimentares [6]. No entanto vários estudos têm estimado que o uso de 1 kg de biodiesel permite a redução de cerca de 3 kg de emissões dióxido de carbono, que representa cerca de 65% a 90% menos do que o gasóleo [6]. Como tal, uma maior utilização de biodiesel na Europa representa um passo importante para a União Europeia cumprir a sua metade redução de emissões, tal como acordado no âmbito do acordo de Quioto. Além disso, reduzir as emissões poluentes alivia vários problemas de saúde humana [6].

A produção de biodiesel também desempenha um papel útil na agricultura, utilizando nos dias de hoje cerca de 3 milhões de hectares de terras cultiváveis na União Europeia [6]. Os biocombustíveis e os combustíveis fósseis tradicionais oferecem uma forma de usar a energia que foi armazenada a partir do sol. No caso do petróleo, levou milhões de anos a desenvolver esse processo. Quando o gasóleo e a gasolina são queimados para produzir energia, emitem dióxido de carbono e outros gases contribuintes para o efeito de estufa. Estas emissões são uma das principais causadoras do aquecimento global e das mudanças climáticas [7].

Vários governos da Europa, como em todo o mundo, acreditam que a mudança climática é um problema real, e que deve ser tratado com urgência. É cada vez mais óbvio que devemos reduzir a emissão de gases que provocam o de efeito de estufa, em que podemos contribuir através de várias formas no dia-a-dia pessoal, tal como prática e incentivar a reciclagem, promover a utilização de lâmpadas de poupança de energia, e favorecer a introdução de fontes alternativas de energia como é o caso do uso de biocombustíveis [7].

1.3. Emissões do Biodiesel

O Biodiesel foi o primeiro combustível alternativa ser submetido a uma avaliação completa dos resultados das emissões e os efeitos à saúde submetidos à Protecção Ambiental dos EUA (EPA) [8]. Na figura 2 representa-se a emissão de poluentes em função da percentagem volumétrica de biodiesel nas misturas biodiesel-gasóleo. Conforme já referido, verifica-se que a incorporação de biodiesel é apenas desfavorável no caso dos NO_x , sendo muito favorável nas restantes emissões.

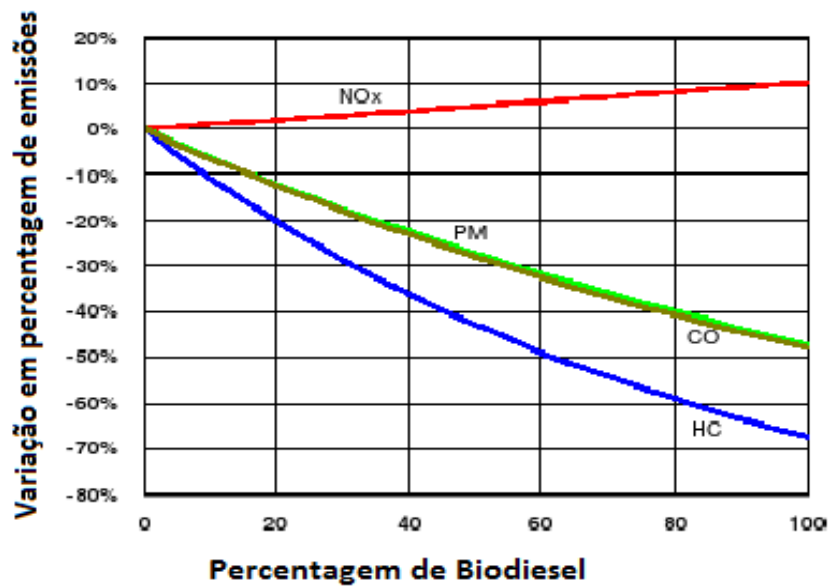


Figura 2: Variação de emissões em relação á percentagem de Biodiesel [9]: NO_x - óxidos de azoto; PM - partículas sólidas; CO - monóxido de carbono; HC - hidrocarbonetos.

A EPA publicou ainda um conjunto de estudos sobre as emissões relacionadas com o uso de biodiesel, e os eventuais efeitos para a saúde. Podemos verificar os resultados na tabela (1).

Tabela 1: Média de emissões relacionadas com a utilização de Biodiesel, em comparação ao Gasóleo [8].

Tipo de emissão	B100	B20
Total de hidrocarbonetos não queimados	-67%	-20%
Monóxido de carbono	-48%	-12%
Partículas sólidas	-47%	-12%
Óxidos de azoto - NO _x	+10%	+2%
Óxidos de enxofre (SO _x)	-100%	-20%
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs)	-80%	-13%
HPAs nitrogenados	-90%	-50%
Potencial Ozono específico HC	-50%	-10%

A análise da figura (2) e da tabela (1) permite concluir que: a emissão de hidrocarbonetos específicos de potencial Ozono, associada ao uso do biodiesel nos motores pode atingir até 50%, face ao uso de gasóleo; as emissões de enxofre são praticamente eliminadas com o uso de biodiesel puro; as emissões de monóxido de carbono têm uma redução até 48%. As partículas sólidas representam um potencial perigo para a saúde humana, contudo as suas emissões a partir do biodiesel puro representam uma redução de cerca de 47%, face ao gasóleo. Os hidrocarbonetos são um factor de contribuição para o ‘smog’, no entanto a emissão dos mesmos diminui 67% em média, ao se usar biodiesel puro em comparação com o gasóleo. Por outro lado, as emissões de NO_x quando se usa biodiesel, comparativamente ao gasóleo, aumentam ou diminuem dependendo do tipo de motor e do tipo de testes. Mas, é consensual que com a utilização de biodiesel puro verifica-se um aumento médio de 10% nas emissões de NO_x. Porém, é referido que devido à ausência de enxofre no biodiesel, é possível recorrer a tecnologias de controlo dos NO_x, e têm sido desenvolvidos aditivos para a reduzir as emissões em misturas de biodiesel e gasóleo [8].

O biodiesel reduz os riscos de saúde em comparação ao gasóleo, porque as emissões de poluentes relacionadas com a utilização do biodiesel mostram uma diminuição dos níveis de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs), entre 75 a 85%, com a excepção do benzeno e do antraceno, cuja redução é de 50%, e dos hidrocarbonetos aromáticos

policíclicos nitrogenados (nHPAs), até cerca de 90%, que foram identificados como potenciais causadores de cancro. [8].

2. Matérias-Primas e Reacção de Transesterificação

2.1. Matérias-Primas

Em princípio, todos os óleos vegetais e as gorduras animais podem ser usados como matéria-prima para a produção de biodiesel. A maioria destes óleos e gorduras têm uma composição química semelhante, consistindo em triglicéridos (TG) com diferentes quantidades e tipos de ácidos gordos. Os ácidos gordos estão presentes nos óleos na forma de ésteres do glicerol, e eventualmente na forma livre (que constitui a designada “acidez” dos óleos). Cada molécula de óleo é composta por uma unidade derivada do glicerol, esterificada a três ácidos gordos, que podem ser todos iguais ou todos diferentes, e, cada óleo pode incluir triglicéridos com estrutura diferente. A composição dos óleos é normalmente referida com base nos ácidos gordos, e esta composição pode mesmo ser diferente para o mesmo tipo de óleo, conforme a região e as condições de produção. Os principais ácidos gordos são aqueles com um comprimento de cadeia de 16 e 18 carbonos, podendo a cadeia ser saturada ou insaturada, e estão indicados na tabela (2) [1].

Tabela 2: Nomenclatura e características de alguns ácidos gordos [2] [10].

Nome trivial	Nomenclatura IUPAC	Formula Química	n:m (1)	Massa Molar (Kg/Kmol)
Ácido Caprílico	Ácido Octanóico	$C_8H_{16}O_2$	8:0	144,213
Ácido Cáprico	Ácido Decanóico	$C_{10}H_{20}O_2$	10:0	172,263
Ácido Láurico	Ácido Dodecanóico	$C_{12}H_{24}O_2$	12:0	200,322
Ácido Mirístico	Ácido Tetradecanóico	$C_{14}H_{28}O_2$	14:0	228,376
Ácido Palmítico	Ácido Hexadecanóico	$C_{16}H_{32}O_2$	16:0	256,43
Ácido Palmitoleico	Ácido 9(Z)-Hexadecenóico	$C_{16}H_{30}O_2$	16:1	254,412
Ácido Esteárico	Ácido Octadecanóico	$C_{18}H_{36}O_2$	18:0	284,484
Ácido Oleico	Ácido 9(Z)-Octadecenóico	$C_{18}H_{34}O_2$	18:1	282,468
Ácido Linoleico	Ácido 9(Z),12(Z)-Octadecadienóico	$C_{18}H_{32}O_2$	18:2	280,452
Ácido Linolénico	Ácido 9(Z),12(Z),15(Z)-Octadecatrienóico	$C_{18}H_{30}O_2$	18:3	278,436

1. Relação entre o número de átomos de carbono e o número de ligações insaturadas

Os ésteres metílicos produzidos a partir destes ácidos gordos têm características muito semelhantes de combustão num motor a diesel, relativamente à combustão do gasóleo, devido às semelhanças com os principais componentes do gasóleo. Os hidrocarbonetos que constituem predominantemente o gasóleo também são de cadeia linear, com um comprimento médio de cerca de 16 carbonos. As principais diferenças entre os ésteres metílicos e a composição do gasóleo resultam da presença de ácidos gordos insaturados. Por outro lado, no gasóleo existem hidrocarbonetos ramificados e aromáticos. As melhores características de combustão, bem como a estabilidade à oxidação, resultam dos ácidos gordos saturados. No entanto, o comportamento a baixa temperatura é pior devido aos pontos de fusão destes ácidos gordos serem elevados. Por outro lado, a insaturação dos ácidos gordos está relacionada com melhor comportamento a baixa temperatura, mas a oxidação e a estabilidade na armazenagem é pior [1].

As principais matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel são os óleos de colza, de soja, de palma e de girassol [1].

Na tabela (3) indica-se a composição em termos de ácidos gordos das matérias-primas anteriormente referidas.

Tabela 3: Composição de ácidos gordos em percentagem de peso de alguns óleos vegetais [11].

Óleos	Composição de ácidos gordos (%Peso)						
	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	18:4
Colza	3,5	0,0	0,9	64,1	22,3	8,2	0,0
Soja	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0,0
Girassol	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0,0	0,0
Palma	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1

As propriedades dos ésteres metílicos destes óleos são bastante semelhantes, em termos de uso como combustível, excepto para o melhor comportamento a baixa temperatura do óleo de palma por causa da elevada quantidade de ácidos gordos saturados.

Além dos óleos indicados na tabela 3, existem outros óleos vegetais com distribuição semelhante em termos de ácidos gordos, o que permite o seu uso na produção de biodiesel [1].

Especialmente em países asiáticos como a Índia e a China, tem vindo a praticar-se o uso de óleos não comestíveis para produção de biodiesel. O recurso a óleos não alimentares representa um caminho para a sustentabilidade dos biocombustíveis, evitando-se a concorrência com a produção de alimentos, especialmente quando estas plantas oleaginosas são cultivadas em áreas sendo onde não é adequada a produção de alimentos. Um dos exemplos comuns é a espécie *Jatropha curcas* L.¹ [12], que atraiu atenção especial nos últimos anos, especialmente na Índia, Indonésia e nas Filipinas. Como não existe competição com a produção de alimentos, e também com as áreas agrícolas tradicionais, a *Jatropha* pode preencher a lacuna entre a produção efectiva e sustentável de óleo vegetal e a procura de biocombustíveis [1].

¹ Nome científico para a planta designada de Pinhão-Manso, no Brasil, da mesma família da mamona e da mandioca.

Outra matéria-prima interessante para a produção de biodiesel é o óleo produzido a partir de algas, que podem ser cultivadas em tanques abertos ou em tubos fechados (fotobioreactores). A produtividade estimada por unidade de área é superior à obtida com as sementes de oleaginosas tradicionais e, além disso, não há necessidade de terras agrícolas, pode ser produzido em qualquer lugar, onde a água e a luz solar são existentes [1]. Porém, um dos maiores problemas das tecnologias relacionadas com a produção de algas, e ainda não resolvidos, respeita às dificuldades com a recuperação do óleo a partir das algas.

2.2. Reacção de Transesterificação

A reacção de transesterificação consiste basicamente na substituição do glicerol por um mono álcool, como o metanol ou o etanol. A conversão dos triglicéridos (TG) nos ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos gordos, e no glicerol, é possível usando catalisadores ácidos, alcalinos ou biológicos (lípses) [3].

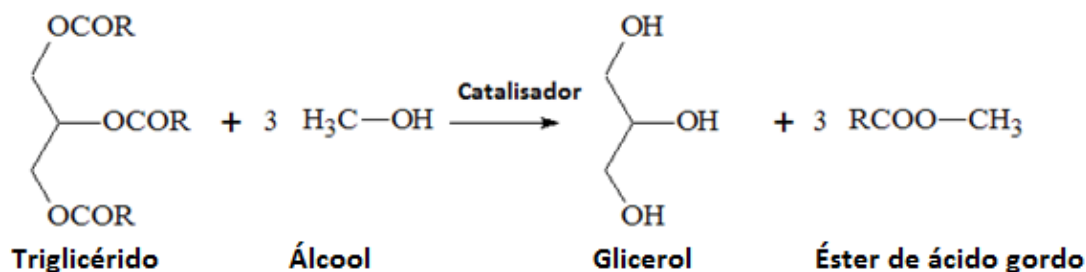


Figura 3: Reacção de transesterificação [13].

Os ésteres produzidos dependem do álcool utilizado, em que o metanol ($\text{R} - \text{CH}_3$) e o etanol ($\text{R} - \text{CH}_2\text{CH}_3$) são os mais comuns. Alguns dos catalisadores usados na reacção são o KOH, NaOH e o H_2SO_4 . O álcool é usado em excesso, independentemente do catalisador usado, para forçar o equilíbrio na direcção dos produtos. A relação estequiométrica requer 3 moles de álcool por uma mol de TG (3:1). Normalmente a reacção é conduzida com uma relação álcool: TG de 6:1 até 20:1, com catálise alcalina. Em catálise ácida pode atingir-se a relação máxima de 50:1 [3].

A reacção de transesterificação catalisada em meio alcalino é favorecida pela elevação da temperatura. Acima de 50°C a reacção é mais rápida, e a viscosidade do óleo é mais baixa, o que facilita a mistura dos reagentes. Quando se recorre à catálise em meio ácido, a temperatura usual é mais elevada (até 120 °C), ultrapassando o ponto de ebulição do álcool, pelo que neste caso o reactor deve estar sob pressurização [3].

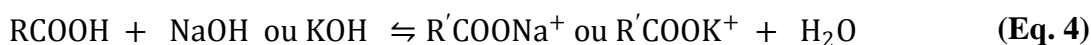
A reacção de transesterificação acontece em três etapas, em que o TG é convertido em diglicérido (DG) e um éster de ácidos gordos na primeira etapa (equação 1). Por sua vez o DG é convertido em monoglicérido (MG) libertando um éster de ácidos gordos adicional (equação 2). Na última etapa o MG é convertido em glicerol (GL) e libertando o éster de ácidos gordos finais (Biodiesel) (equação 3) [3].



2.3. Reacções colaterais: Saponificação e hidrólise

Nos reactores de transesterificação podem verificar-se reacções adversas, tais como saponificação e hidrólise, e que devem ser mantidas no mínimo. Estas reacções dependem da qualidade da matéria-prima. Quantidades excessivas de ácidos gordos livres (AGL) são comuns nos óleos vegetais ou animais depois de usados para cozinhar, onde ocorre a oxidação e outras reacções às temperaturas usadas na fritura. Os óleos virgens (novos) também podem apresentar ácidos gordos livres, mas normalmente apenas em quantidades vestigiárias. Quando o teor de ácidos gordos livres é elevado, e a reacção é conduzida em meio alcalino, verifica-se a neutralização dos ácidos gordos, resultando em duas reacções indesejáveis. A reacção de saponificação cria água e sabão (sais dos ácidos gordos), conforme a equação (4). A segunda reacção, de hidrólise, origina a conversão de ésteres de

biodiesel, através de catálise básica, em ácidos gordos livres (equação 5). As duas reacções em conjunto resulta na formação de água e sabão, até o catalisador ser consumido e a reacção desactivar. Por esta razão, os óleos necessitam de ser neutralizados, antes de se proceder à transesterificação. Uma alternativa passa por usar a reacção de glicerólise, em que os ácidos gordos livres são convertidos em monoglicéridos (MG) a temperatura elevada (220-250°C) na presença de um catalisador alcalino, ou a temperatura mais baixa recorrendo a lípases [3]. A transesterificação com catálise ácida não sofre este tipo de reacções paralelas.



2.4. O efeito dos álcoois

No processo de obtenção de biodiesel é necessário a utilização de um álcool, sendo o metanol o mais utilizado, principalmente pelo seu menor custo. Nos EUA o metanol chega a ser 50% mais barato que o etanol. No entanto, em algumas regiões, a disponibilidade de matéria-prima e tecnologia permitem a produção economicamente viável de etanol por processos fermentativos, resultando em um álcool mais barato que o metanol. A utilização de etanol, ou metanol, obtido por via biológica permite tornar o biodiesel um biocombustível verdadeiramente “bio”. Alguns estudos já foram realizados usando vários álcoois de até 8 carbonos [14].

Ao se comparar o efeito do aumento do peso molecular, e por consequência os pontos de ebulição, verifica-se que os álcoois com cadeias mais longas permitem velocidades de reacção superiores em catálise ácida. Quando se recorre a catálise alcalina, o efeito é o oposto [3]. Por outro lado, a solubilidade do álcool desempenha um papel importante nas reacções em catálise ácida, visto que os álcoois com maior cadeia são os mais solúveis no óleo [3].

O estudo do efeito da proporção entre o álcool e óleo na produção de biodiesel limitam-se ao metanol e etanol, por serem mais utilizados na produção do biodiesel. O aumento da razão molar entre o álcool e os TG aumenta a velocidade de reacção e o rendimento de conversão, até valores de conversão na ordem de 98,4% quando a proporção é de 30:1. Mas, a proporção de 6:1 é a tipicamente usada, representando um compromisso entre o rendimento da reacção e o custo com a recuperação com o excesso do álcool. Em todo o caso, a conversão é normalmente reportada como superior a 90% [3].

Tabela 4 – Comparação de algumas propriedades de diferentes álcoois [2] [14].

Álcool	Fórmula	Massa Molar (g.mol ⁻¹)	Ponto de Ebulição (°C)	Ponto de Fusão (°C)	Densidade (g.mL ⁻¹)
Metanol	CH ₃ OH	32,042	65,0	-93,9	0,7914
Etanol	CH ₃ -CH ₂ OH	46,069	78,5	-117,3	0,7893
1-Propanol	CH ₂ OH-CH ₂ -CH ₃	60,096	97,4	-126,5	0,8035
2-Propanol	CH ₃ -CH ₂ OH-CH ₃	60,096	82,4	-89,5	0,7855
1-Butanol	CH ₂ OH-CH ₂ -CH ₂ -CH ₃	74,123	117,2	-89,5	0,8098
2-Butanol	CH ₃ -CHOH-CH ₂ -CH ₃	74,123	99,5	-	0,8080
2-Metil-1-Propanol	CH ₂ OH-CH(CH ₃)-CH ₃	74,123	108,0	-	0,8018
2-Metil-2-Propanol	CH ₃ -COH(CH ₃)-CH ₃	74,123	82,3	25,5	0,7887

2.5. Métodos de obtenção de Biodiesel

Os parâmetros que influenciam o rendimento e a velocidade no processo de obtenção de biodiesel são: tipo de catalisador, a proporção molar entre álcool e óleo, a temperatura, o tempo de reacção, o grau de refinação do óleo vegetal, o efeito da presença de humidade, o nível de agitação do sistema e o teor de ácidos gordos [14] [15].

O método mais simples para a produção de biodiesel é o processo em “batch”, num reactor com agitação. A proporção molar entre o álcool e o óleo é neste caso muito variável, de 4:1 a 20:1, mas a razão mais comum é de 6:1. A temperatura de funcionamento é geralmente de 340K (67°C), embora as temperaturas de 298-358K (25-185°C) também tenham sido estudadas. O catalisador mais utilizado é o hidróxido de sódio (NaOH), mas o hidróxido de potássio (KOH) é uma opção usual. A quantidade de catalisador varia entre 0,3% a 1,5% da mistura reaccional. Nestas condições operacionais, a conversão da reacção de transesterificação é de 85 a 95%, variando o tempo da reacção entre 20 min a mais de 1h [15]. A 32°C, é possível realizar a transesterificação com uma conversão de 99%, utilizando um catalisador alcalino, desde que o tempo de reacção seja de 4 h [2].

Para a reacção de transesterificação obter um rendimento máximo, o álcool não deve conter humidade e os ácidos gordos livres no óleo devem ser <0,5%. A ausência de humidade na reacção de transesterificação é importante, de acordo com a reacção de hidrólise, como já referenciado anteriormente [2].

A temperatura superior a 60°C, utilizando uma razão molar álcool:óleo no mínimo de 6:1, e óleos totalmente refinados, a reacção tem a duração de 1h, obtendo ésteres metil, etil ou butil. Os parâmetros (temperatura a 60°C e a razão molar de 6:1 metanol:óleo) tornaram-se um padrão, quando se usa o metanol na reacção de transesterificação. Outros álcoois (etanol e butanol) requerem temperaturas mais elevadas (75°C e 114°C respectivamente) para uma conversão óptima [2].

A refinação dos óleos refere-se a um conjunto de operações prévias ao processo de transesterificação, e que normalmente consiste na neutralização (remoção dos ácidos gordos livres), e na desengomagem (remoção de fosfolípidos) [3].

2.6. Catálise alcalina

Compostos alcalinos ou básicos são os catalisadores mais comuns utilizados na produção de biodiesel. A principal vantagem deste tipo de catálise em comparação com os catalisadores ácidos é a alta taxa de conversão em condições de curto tempo de reacção. Nas mesmas condições de temperatura e concentração de metanol, a reacção pode ocorrer a velocidades 4000 vezes superiores na presença de um catalisador alcalino do que na presença de um catalisador ácido equivalente, e com a mesma quantidade. Além disso, os catalisadores alcalinos são menos corrosivos para equipamentos industriais, permitindo assim o uso de materiais menos dispendiosos. A principal desvantagem é a sensibilidade dos catalisadores básicos aos ácidos gordos livres (AGL), contidos na matéria-prima. Por esta razão, a catálise alcalina não é indicada para a transesterificação de óleos vegetais com acidez elevada, como é o caso dos óleos usados. As matérias-primas de baixo custo, tais como os resíduos de gorduras e os óleos de fritura, devem ser processados por catálise ácida, ou então, são necessários tratamentos preliminares à transesterificação alcalina, como a neutralização ou a pré-esterificação [1].

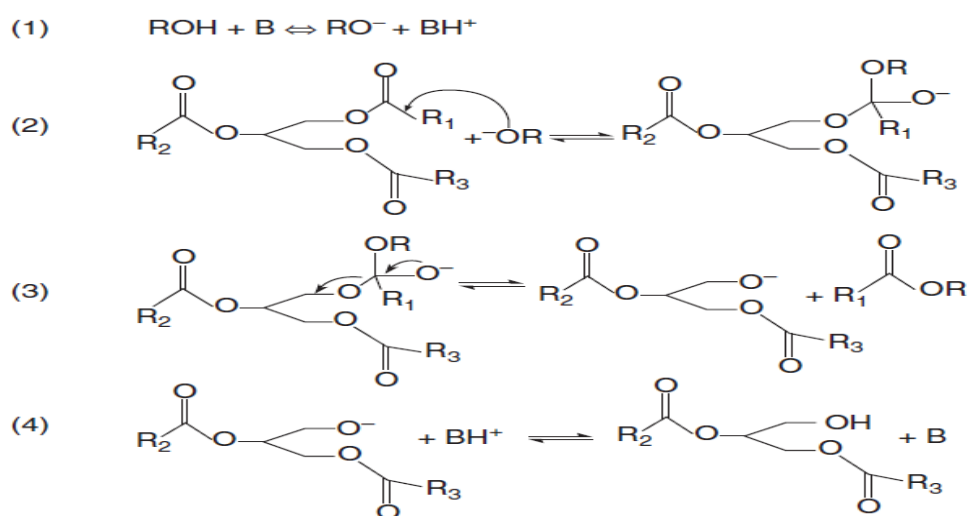
Hoje em dia, a maioria das instalações de produção comercial de biodiesel utilizam o processo homogéneo com catalisadores alcalinos. Tradicionalmente, o anião alcóxido necessário para a reacção é produzido, usando directamente metóxido de sódio ou de potássio e/ou dissolvendo hidróxido de sódio ou potássio em metanol. A vantagem do uso de metóxido de sódio ou potássio é pelo facto de não haver formação de água adicional, evitando assim reacções colaterais [1].

A quantidade de catalisador depende da qualidade do óleo, especialmente no que se refere ao conteúdo de ácidos gordos livres. Sob catálise alcalina, os AGL são imediatamente convertidos em sabões, o que pode impedir a separação do glicerol e pode originar a saponificação de todo o conteúdo dos ácidos gordos. Assim, a catálise alcalina é usada quando o teor de ácidos gordos no óleo é no máximo de 3% [1]. Na tabela 5 indicam-se alguns comentários sobre a utilização de diferentes catalisadores básicos na transesterificação de óleos vegetais.

Tabela 5: Revisão das características processuais dos catalisadores homogéneos alcalinos [1].

Tipo de catalisador	Comentário
Hidróxido de Sódio (NaOH)	Baixo custo, necessidade de disposição de sais residuais.
Hidróxido de Potássio (KOH)	Possível reutilização como fertilizante, taxa de reacção rápida, melhor separação do glicerol.
Metóxido de Sódio (NaOCH ₃)	Não é necessário dissolver o catalisador, porém há a necessidade da eliminação dos sais.
Metóxido de Potássio (KOCH ₃)	Não é necessário dissolver o catalisador, possível utilização como fertilizante, melhor separação da glicerina e alto custo.

A reacção de transesterificação específica ocorre em quatro etapas intermediárias reversíveis (Figura. 4), que incluem: (1) produzir uma espécie activa do grupo álcool em reacção com a base do catalisador; (2) ataque nucleófilo da espécie activa ao grupo carbonilo dos TG para formar um intermediário tetraédrico que serão quebrados, (3) libertação do composto de éster de ácidos gordos, sendo a espécie activa regenerada na etapa final, (4) e permitindo que o processo continue para os restantes dois unidades anexadas de ácidos gordos [3].

**Figura 4:** Etapas da reacção de transesterificação por catálise alcalina, do triacilglicerol a ésteres de ácidos gordos. Passos de 1 a 4 são repetidos duas vezes para se obter três ésteres alquila e glicerol [3].

2.7. Catálise ácida

A catálise ácida oferece a vantagem da esterificação dos AGL contidos nas gorduras e óleos, e é especialmente adequada para a transesterificação de óleos com teores elevados de AGL, como é usualmente o caso dos óleos usados [1].

Contudo, a transesterificação via catálise ácida é normalmente mais lenta do que as reacções via catálise alcalina e necessitam de temperaturas e pressões altas, bem como maiores quantidades de álcool. As condições da reacção de transesterificação típicas, catalisada por um ácido homogéneo, são de temperaturas até 100°C e pressões até 5 bar, de modo a manter o álcool líquido. Uma desvantagem da catálise ácida (devido a uma maior temperatura de reacção) é a formação de produtos secundários indesejáveis, tais como éteres di-álquilo ou éteres de glicerol [1].

Devido à verificação de velocidades de reacção baixas, e da necessidade de altas temperaturas, os catalisadores ácidos são utilizados apenas em reacções de esterificação em que não é recomendável o uso de catalisadores alcalinos. Ou, no processo já referido de pré-esterificação, quando os óleos apresentam teores de AGL superiores a 3%, em que se procede à esterificação dos AGL em meio ácido, antes de se proceder à transesterificação por catálise alcalina.

O catalisador mais usual é o ácido sulfúrico concentrado (sendo também o ácido clorídrico uma alternativa [3]). A principal desvantagem deste catalisador é a possibilidade da formação de produtos secundários. Também é possível usar o ácido sulfónico p-tolueno, porém, apresenta um custo elevado. Existem alguns estudos de utilização de catálise heterogénea, tanto em meio ácido como em meio alcalino, sendo um dos exemplos o uso de resinas de permuta iónica, mas ainda não se conhecem aplicações à escala industrial [1]. A utilização de catálise homogénea teria a vantagem de possibilitar a recuperação do catalisador, o que não se verifica com a catálise homogénea.

Tabela 6: Revisão dos catalisadores ácidos [1].

Tipo de catalisador	Comentário
Ácido Sulfúrico Concentrado (H ₂ SO ₄)	Baixo custo, produtos de decomposição, corrosão.
Ácido Sulfúrico p-tolueno	Alto custo, necessidade de reciclagem.
Resinas de permutaiónica	Alto custo, possibilidade de reacção em contínuo, baixa estabilidade.

3. Processo de produção

As primeiras tecnologias de produção de biodiesel eram dispendiosas e requeriam investimentos elevados. No entanto, foram sendo desenvolvidos processos a baixa temperatura e pressão, em que se utiliza temperaturas até 60°C e pressão atmosférica [1].

O processo de produção de biodiesel pode ser realizado em unidades de produção muito pequenas, mas nos dias de hoje, já existe unidades industriais com capacidade de 100.000 toneladas ou mais. Porém, continua a existir um grande número de pequenos produtores em todo o mundo, pelo facto de se poder utilizar equipamentos simples. A maioria dos pequenos produtores recorre a processos em “batch”, utilizando óleos usados ou de baixa qualidade, sem recuperação do excesso de álcool nem aproveitamento do. Na maior parte destes casos suspeita-se que não são garantidos os padrões de qualidade do biodiesel, definidos pelas especificações Europeias EN14214 ou as especificações ASTM D6584 [1]. Mas, segundo a opinião do autor, a produção em pequena escala é muito importante para o sector dos transportes, pois aproveita-se matérias-primas locais, junto da produção, sendo o biodiesel usado normalmente pelo próprio produtor, ou para venda também local, o que diminui custos económicos e ambientais com o transporte de materiais.

Existem diferentes possibilidades para classificar as diferentes tecnologias de produção de biodiesel. Pode-se distinguir pelo tipo de catalisador (homogéneo ou heterogéneo) usado no processo, já referenciando anteriormente; pode-se distinguir pelas condições de reacção, entre as reacções de baixa e alta temperatura e pressão, ou entre em contínuo ou em descontínuo. Também é possível classificar através do tipo de matérias-primas [1].

Em teoria, os processos podem ser adaptados para processar qualquer tipo de matéria-prima, incluindo os óleos com teores elevados de AGL, a gordura animal, e o óleo de palma com alto teor em ácidos gordos [1].

Apesar de o processo de produção de biodiesel poder apresentar diversas variantes, pode ser representado de forma genérica pelo diagrama de blocos da figura (5).

A produção em larga escala é conduzida em contínuo, onde a separação da glicerina do biodiesel, e as lavagens, são efectuadas recorrendo a centrífugas de alto desempenho. No seguimento ire á descrever-se mais em pormenor o processo em “batch”, visto que a instalação laboratorial objecto do presente projecto é deste tipo.

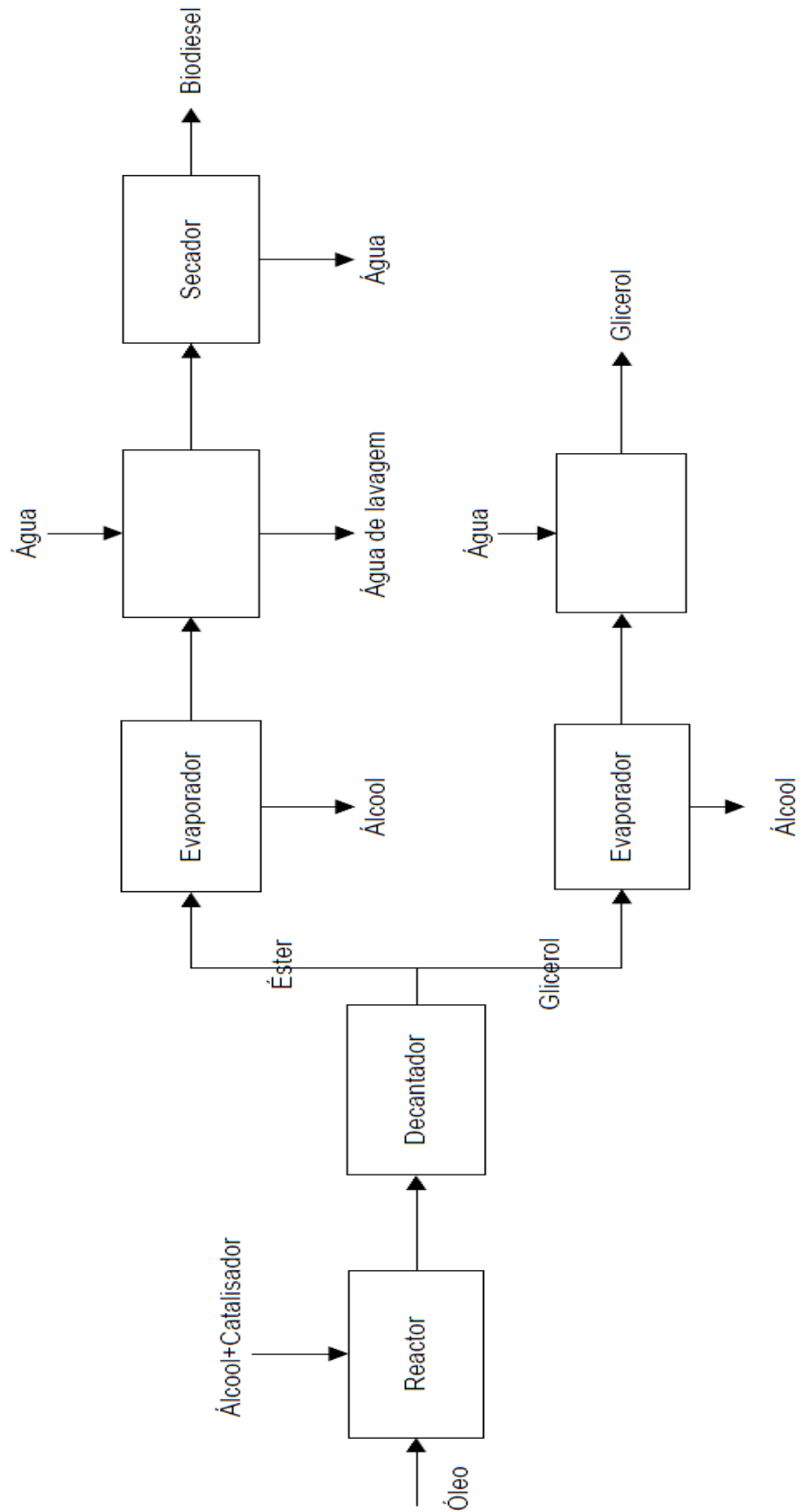


Figura 5: Diagrama de blocos do processo de produção de Biodiesel em descontínuo.

3.1. Processo de produção em descontínuo

O processo de produção em descontínuo consiste na utilização de um reactor “batch” com agitação, em que as condições padrão para a fase de transesterificação são definidas pelos seguintes parâmetros: temperatura de 60⁰C a 65⁰C; razão molar álcool: óleo de 6:1 e tempo de reacção de 1 hora, não sendo estes os únicos parâmetros que influenciam o rendimento e a velocidade no processo. Outros parâmetros importantes são o tipo de catalisador, o grau de refinação do óleo vegetal, o teor de humidade, o nível de agitação do sistema e o teor de ácidos gordos livres [14].

Inicialmente enche-se o reactor com óleo (pode ser pré-aquecido até a temperatura pretendida, para diminuir a viscosidade), em seguida é adicionado o álcool juntamente com o catalisador (pode ser preparado previamente, com os devidos cuidados ou adquirido comercialmente). Dando início ao processo reaccional, este sofre agitação (com um agitador incorporado no reactor ou através de um sistema de recirculação). Após a reacção procede-se à separação biodiesel do glicerol, que pode ser efectuada através de um decantador ou no próprio reactor.

Após a separação do biodiesel do glicerol, procede-se à evaporação de ambos para remover o excedente de álcool, que pode ser reutilizado no processo. O glicerol deve ser neutralizado e lavado com água, podendo ser posteriormente purificado. O biodiesel, após a remoção do álcool, passa por um processo de lavagem com água para a remoção dos vestígios do álcool e de sais. Por fim o biodiesel é seco, por evaporação, para remover a água. Na instalação projectada, optou-se por promover a agitação da mistura reaccional através de uma bomba centrífuga, que procede à recirculação no sistema, conforme figura (6), evitando-se inserir um agitador no reactor. Através de um sistema de válvulas, a bomba é também usada para encher e para esvaziar o reactor.

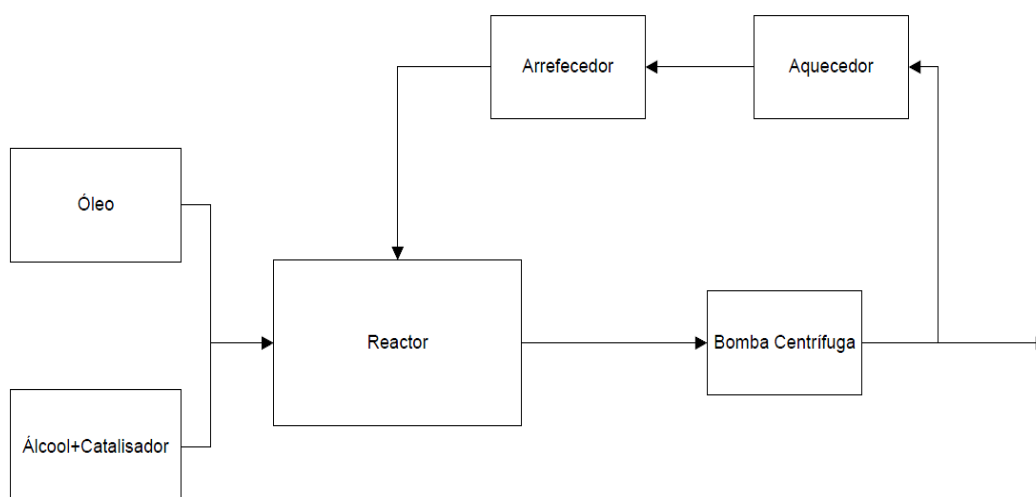


Figura 6: Parte reaccional do processo em descontínuo, com bomba centrífuga como meio de agitação do processo.

A instalação a projectar será constituída pelo reactor, por uma bomba centrífuga, por uma resistência de aquecimento, destinada a aquecer o óleo e manter a temperatura do sistema., e por um permutador de calor, para arrefecer os produtos e para ajudar a controlar a temperatura durante a reacção, se necessário (Figura 7). Neste projecto não se dimensiona os depósitos de óleo e de mistura álcool-catalisador, nem os equipamentos de separação e purificação, que serão objecto de trabalhos futuros.

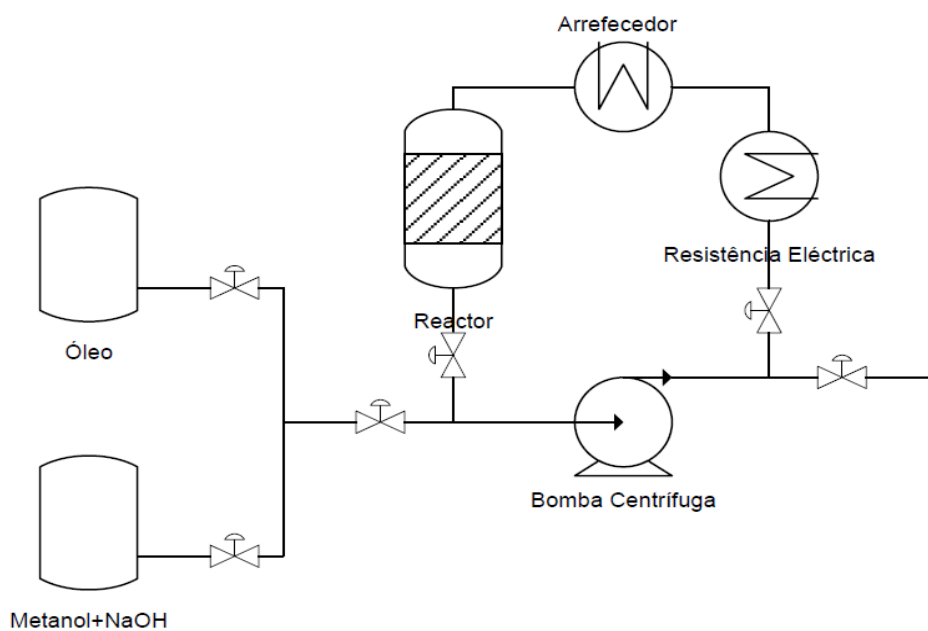


Figura 7: Diagrama de fluxo da parte reaccional.

4. Balanços de Massa e de Energia

4.1. Balanços de Massa

Os balanços de massa dependem do tipo de óleo e do catalisador usados na instalação, pelo que representam um conjunto elevado de cenários. A realização de balanços de massa, e de energia, serão necessários caso a caso, e representarão uma vertente educativa quando a instalação estiver operacional.

Neste projecto os balanços serão estabelecidos considerando como exemplo a reacção de transesterificação alcalina, com metóxido de sódio, do óleo de soja.

Os cálculos foram efectuados tendo em conta a composição do óleo de soja indicada na tabela 3, uma proporção de álcool para óleo de 6:1, uma relação de 1% de catalisador em referência à quantidade de óleo, e a conversão completa do óleo.

Usou-se como base de cálculo 100 gramas de ácidos gordos, e corrigiram-se os resultados obtidos de forma a se ter 3 L de mistura reaccional.

Os principais dados relativos aos cinco constituintes considerados estão indicados na tabela (7).

Tabela 7: Dados referentes a massa molar e a densidade.

Soja	Massa Molar (g/mol)	Densidade (g/L)	Referências
Óleo	* ²	913,8	[11]
Metanol	32,032	791,4	[2]
Metóxido de Sódio	54,0237	954,0	[16], [17]
Biodiesel	292,20	885,0	[18], [11]
Glicerol	92,09	1260,0	[16], [19]

2. A massa molar do óleo de soja depende da quantidade dos ácidos gordos presentes.

Para se calcular a massa de óleo que corresponde a 100 g de ácido gordos, determinou-se o número de moles de cada ácido, a partir da composição e das massas molares dos ácidos que constam na tabela (2). Todos os cálculos apresentados foram efectuados através da folha de cálculo Excel[®], usando-se sempre o número disponível de algarismos, apesar de no seguimento se usarem valores arredondados.

Através do procedimento referido, o número total de moles de ácidos gordos em 100 g é de 0,3607mol.

O número de moles do óleo representa $\frac{1}{3}$ do número de moles de ácidos gordos, pelo que se verifica:

$$\text{Número de moles de óleo} = 0,3607/3 = 0,1202 \text{ moles}$$

Para determinar a massa de óleo, retirou-se o equivalente à massa de 1 mole de água por cada mole de ácido, e somou-se o peso de glicerol, então:

$$\text{Massa de óleo} = 100 - (18,02 \times 0,3607) + (0,1202 \times 92,09) = 104,57\text{g}$$

Também para se determinara massa de biodiesel, é necessário retirar a massa equivalente a 1 mole de água por cada mole de ácidos gordos e adicionar a massa de 1 moles de metanol.

$$\text{Massa de biodiesel} = 100 - (18,02 \times 0,3607) + (0,36 \times 32,032) = 105,05 \text{ g}$$

Para determinar a quantidade estequiométrica do metanol tem-se em conta que é necessário 1 mole de metanol por cada mole de ácidos gordos:

$$\text{Massa de metanol} = 0,3607 \times 32,032 = 11,56\text{g}$$

A quantidade de metanol, tendo em conta a relação de 6:1, corresponde ao dobro da quantidade estequiométrica:

$$\text{Massa de metanol inicial} = 32,032 \times 0,1202 \times 6 = 23,11 \text{ g}$$

Para o cálculo da quantidade de catalisador assumiu-se a utilização de 1% de catalisador em relação à quantidade de óleo, já referenciado anteriormente. [13].

$$\text{Massa de catalisador} = 104,57 \times 0,01 = 1,046 \text{ g}$$

Por fim a massa de glicerol é calculada em função do número de moles do óleo.

$$\text{Massa de glicerol} = 0,1202 \times 92,09 = 11,073 \text{ g}$$

Os cálculos resultados obtidos estão representados na tabela (8), que representa o balanço de massa ao reactor. As correntes de entrada constituem na corrente do óleo, do metanol e do metóxido, e, por sua vez, nas correntes de saída tem-se o biodiesel e o glicerol, juntamente com o excesso de metanol e o metóxido de sódio.

Tabela 8: Balanço de massa entre os reagentes (correntes de entrada) e os produtos (correntes de saída).

Massa (g)	Corrente de entrada			Corrente de saída	
	1	2	3	4	5
Óleo	104,57	-	-	-	-
Metanol	-	23,11	-	-	11,56
Metóxido	-	-	1,05	-	1,05
Biodiesel	-	-	-	105,05	-
Glicerol	-	-	-	-	11,07
Total	104,57	23,11	1,05	105,05	23,67

Através da tabela fazer é possível procederá verificação da conservação material.

$$\text{Entradas} = \text{Saída}$$

$$104,57 + 23,11 + 1,05 = 105,05 + 23,67$$

$$128,73 = 128,73$$

Assim verifica-se que as quantidades dos reagentes são iguais as quantidades dos produtos, validando aparentemente os cálculos efectuados.

Para determinar as quantidades de reagentes e produtos para que o volume da mistura reaccional seja de 3 L, converteram-se as massas representadas na tabela de entradas e saídas (8) em valores aproximados de volume através das massas específicas dos constituintes, desprezando efeitos de mistura, obtendo-se os resultados apresentados na tabela (9).

Tabela 9: Apresentação dos balanços de massa aproximados em volume.

Volume (L)	Corrente de entrada			Corrente de saída	
	1	2	3	4	5
Óleo	0,114	-	-	-	-
Metanol	-	0,029	-	-	0,015
Metóxido	-	-	0,001	-	0,001
Biodiesel	-	-	-	0,119	-
Glicerol	-	-	-	-	0,009
Total	0,114	0,029	0,001	0,119	0,024

Após efectuados os balanços de massa, tendo como base de cálculo de 100g de ácidos gordos de óleo de soja, então estabeleceu-se a relação entre os balanços de massa já calculados com os pretendidos para o processo. Pela tabela (9) verifica-se que o volume acumulado das correntes de entrada do reactor é de 0,145 L, pelo que o factor de correcção é dado por:

$$\text{Factor de correcção} = 3 \text{ L} / 0,145 \text{ L} = 20,73$$

A partir do factor de correcção, converteram-se os valores da tabela (8) nos valores reais, que constam da tabela (10).

Tabela 10: Balanço de massa referente ao volume pretendido de 3L de mistura inicial.

Massa (g)	Corrente de entrada			Corrente de saída	
	1	2	3	4	5
Óleo	2167,54	-	-	-	-
Metanol	-	479,01	-	-	239,51
Metóxido	-	-	21,68	-	21,68
Biodiesel	-	-	-	2177,52	-
Glicerol	-	-	-	-	229,52
Total	2167,54	479,01	21,68	2177,52	490,71

Após se efectuarem os balanços de massa, ajustados pelo factor de correcção atendendo à base de cálculo usada, pode-se concluir que é necessário 2,37 L de óleo de soja, 0,61 L de metanol e 21,68 g de catalisador (metóxido), para produzir 2,46 L de biodiesel.

4.2. Balanços de Energia

A instalação laboratorial projectada será equipada com um aquecedor e com um permutador de calor de tubos concêntricos, na linha de recirculação onde se colocará a bomba. Conforme já referido, optou-se por se usar uma resistência eléctrica para garantir o aquecimento do sistema. O arrefecimento será garantido por um permutador de calor de tubos concêntricos, com água da rede. As trocas relevantes de calor verificam-se na fase de aquecimento do óleo, e na fase de arrefecimento dos produtos da reacção. Considerou-se que durante a reacção as trocas de calor são pouco relevantes, podendo funcionar a resistência e o permutador sempre que necessário para garantir a temperatura pretendida.

4.2.1. Aquecimento do óleo antes da reacção

No período em que o óleo é aquecido até atingir a temperatura da reacção, apenas a resistência de aquecimento deverá estar a funcionar, e obviamente a bomba de recirculação. A resistência deverá ter uma potência suficiente para aquecer o óleo desde a temperatura ambiente até à temperatura da reacção, num período de tempo razoável. A

temperatura da reacção é um parâmetro que poderá ser objecto de experimentação, quando a instalação estiver implementada e operacional, podendo variar entre a 35 °C e 65 °C, conforme o catalisador usado [2] [15].

Nos cálculos seguintes consideraram-se os cenários menos favoráveis:

- O óleo deve atingir uma temperatura de 65 °C, no máximo em 30 minutos;
- A temperatura ambiente é de apenas 15 °C;
- Toda a instalação, na linha de recirculação, também é aquecida entre as temperaturas anteriormente indicadas;
- Não se considera a energia dissipada pela bomba de recirculação para o óleo, que contribuiria para diminuir a potência necessária da resistência;
- Parte do calor perde-se para o meio ambiente, considerando-se as perdas como 20% do calor fornecido pela resistência.

O problema a resolver consiste num balanço de energia em estado transiente num sistema fechado, cuja equação de conservação de energia neste caso é dada pela equação (6), ao não se considerar o termo do trabalho mecânico [20].

$$MC_V \frac{dT}{dt} = Q \quad (\text{Eq. 6})$$

Considerando que a potência da resistência é constante durante o período de aquecimento, a equação (6) é facilmente integrada, obtendo-se a equação (7).

$$Q = MC_V \frac{T_R - T_0}{t} \quad (\text{Eq. 7})$$

Na equação (7) a temperatura inicial do óleo é representada por T_0 , a temperatura do óleo após o aquecimento por T_R . Nesta equação e na equação (6), M representa a massa do

sistema e C_V a capacidade calorífica a volume constante. A capacidade calorífica a volume constante é aproximadamente igual à capacidade calorífica a pressão constante [20], e pode ser obtida por ponderação da fracção de cada constituinte do sistema, ou considera-se em separado a contribuição de cada constituinte. Neste caso, considerando o sistema constituído pelo óleo e pelo equipamento, aplicou-se a equação (8). O óleo é identificado pelo índice O, e o equipamento pelo índice E. Considerou-se o equipamento constituído por aço 316, indicando-se na tabela (11) a massa estimada de cada componente.

$$MC_V \approx MC_P = M_O C_{PO} + M_E C_{PE} \quad (\text{Eq. 8})$$

Tabela 11: Massa das diferentes peças do equipamento que constituem a linha de recirculação durante o aquecimento do óleo.

Equipamentos	Quantidade	Peso (Kg)
Reactor	1	2,89
Bomba Centrífuga	1	2,00
Válvula de 3/8"	2	0,59
Válvula de 1/4"	2	0,63
Tubagem de 3/8"	1 metro	0,372
Tubagem de 1/4"	2 metros	0,968
Tês de 3/8" e 1/4"	2	0,50
Curvas 3/8" e 1/4"	6	1,2
Total	-	9,15

A massa do óleo foi calculada nos balanços de massa, sendo de 2,1675kg. A capacidade calorífica do óleo de soja é referida como igual a 0,448 cal/g °C [21] o que corresponde a 1874 J/kg °C. A capacidade calorífica do aço 316 é de 468 J/kg °C [22]. Ambos os valores reportam a cerca de 25 °C. Não se encontrou o valor à temperatura média (que no caso seria de 40 °C), mas usualmente o C_P dos líquidos depende pouco da temperatura. O C_P dos sólidos costuma depender da temperatura, mas de forma pouco pronunciada. A 400 K (cerca de 127 °C) a mesma fonte refere o C_P como sendo igual a 504 J/kg °C, pelo que o erro introduzido deve ser desprezável. Com estes dados, e com a massa total do

equipamento, estima-se pela equação (7) que o calor transferido deve ser igual a 239 W, para aquecer o sistema de 15 °C para 65 °C durante 30 minutos. Considerando as perdas em 20% do total do calor fornecido pela resistência, a potência desta deve ser no mínimo de 287 W. Um valor indicativo para a escolha da resistência deve situar-se nos 300 W, ou superior.

Na prática, e poderá ser um dos estudos a desenvolver experimentalmente na instalação laboratorial, o resultado obtido trata-se de uma aproximação que poderá dar origem a discussões interessantes. Isto, porque o calor é transferido para o fluido enquanto este passa pela zona da tubagem onde se instalará a resistência eléctrica. A transferência de calor pode ser limitada pelo real valor do coeficiente de calor nessa zona do sistema. E, por outro lado, o aquecimento não é uniforme em todo o sistema, tanto do óleo como do equipamento. Trata-se de um caso muito complexo.

4.2.2. Arrefecimento da mistura reaccional

O arrefecimento da mistura reaccional será efectuado através de um permutador de calor, enquanto a mistura recircula no sistema. Decidiu-se escolher um permutador de tubos concêntricos, por ser simples de construir à escala laboratorial. Este permutador poderá depois ser substituído por outros mais complexos, e ter-se-á nesse campo um campo de trabalho experimental também muito interessante.

Para tentar resolver o problema, de forma a dimensionar o permutador, é necessário resolver uma equação semelhante à equação (6), equação (9), considerando a variação da velocidade de transferência de calor com o tempo, e não se desprezando a contribuição da energia dissipada para o fluido devido ao funcionamento da bomba.

$$MC_V \frac{dT}{dt} = Q(t) + W \quad (\text{Eq. 9})$$

Mais uma vez se considerou a aproximação $C_V \approx C_P$, e a contribuição da massa do equipamento e da mistura reaccional. No caso da mistura líquida, considerou-se a composição obtida pelo balanço de massa, mas incluindo em conjunto o metóxido com o metanol em excesso.

A velocidade de transferência de calor no permutador está relacionada com a equação base de dimensionamento (10), em que U_i representa o coeficiente global de transferência de calor, relacionado com a área de transferência de calor A_i . O índice i identifica que o cálculo será efectuado em referência à área interior do permutador. Neste caso, a área interna do tubo onde circula a mistura reaccional a arrefecer. Esta referência é arbitrária, mas deve ser consistente entre U e A .

$$Q(t) = U_i A_i \Delta T_{LN} \quad (\text{Eq. 10})$$

Na equação (10) o termo de variação da temperatura consiste numa média logarítmica, dada pela equação (11) considerando que o permutador é operado em contra-corrente, em que T representa a temperatura da mistura reaccional, em todo o sistema, T_S a temperatura da mistura à saída do permutador, T_{WE} a temperatura da água de arrefecimento à entrada do permutador, e T_{WS} a temperatura da água de arrefecimento à saída do permutador. T , T_S e T_{WS} variam com o tempo. T_{WE} é constante, mas depende da temperatura da água da rede, considerando-se esta como igual a 20 °C (temperatura máxima medida ao longo do ano).

$$\Delta T_{LN} = \frac{(T_S - T_{WE}) - (T - T_{WS})}{\ln \left[\frac{(T_S - T_{WE})}{(T - T_{WS})} \right]} \quad (\text{Eq. 11})$$

O coeficiente global de transferência de calor pode ser estimado a partir dos coeficientes parciais pela equação (12), onde h_i e h_e representam respectivamente o coeficiente parcial de transferência de calor externo e o interno [22]. Na instalação circulará no lado interno do permutador a mistura reaccional, e no lado externo a água de arrefecimento.

$$\frac{1}{UA} = \frac{1}{U_i A_i} = \frac{1}{U_e A_e} = \frac{1}{h_i A_i} + \frac{f_i}{A_i} + \frac{\ln(D_e/D_i)}{2\pi k L} + \frac{f_e}{A_e} + \frac{1}{h_e A_e} \quad (\text{Eq. 12})$$

Na equação (12) os termos f representam as resistências à transferência de calor devidas à formação de incrustações nas paredes dos tubos do permutador, e todos os índices i e e reportam ao lado interno e externo, como já referido para os coeficientes parciais de

transferência de calor. Considerando como referência o lado interno, para se compatibilizar com a equação (10), e que cada uma das áreas em questão é dada pela equação genérica (13), com $k=i$ ou $k=e$, simplifica-se a equação (12) para a equação (14).

$$A_k = \pi D_k L \quad (\text{Eq. 13})$$

$$\frac{1}{U_i} = \frac{1}{h_i} + f_i + \frac{D_i \ln(D_e/D_i)}{2k} + \frac{D_i}{D_e} f_e + \frac{D_i}{D_e} \frac{1}{h_e} \quad (\text{Eq. 14})$$

Os coeficientes parciais de transferência de calor podem ser estimados pela equação de Dittus-Boelter [22]:

$$Nu = 0,023 Re^{4/5} Pr^n \quad (\text{Eq. 15})$$

Na equação (15) o coeficiente n é igual a 0,4 para o aquecimento (neste caso do lado da água), e igual a 0,3 no arrefecimento (neste caso do lado da mistura reaccional). Os números de Nusselt, Reynolds e Prandtl são definidos pelas equações (16) a (18), com os significados habituais para as propriedades termo-físicas e hidrodinâmicas: h – coeficiente parcial de transferência de calor ($\text{W/m}^2 \text{ K}$); k – condutividade térmica (W/m K); ρ - massa específica (kg/m^3); μ - viscosidade (Pa s); D – diâmetro de referência (m); v – velocidade média do fluido (m/s).

$$Nu = \frac{hD}{k} \quad (\text{Eq. 16})$$

$$Re = \frac{\rho v D}{\mu} \quad (\text{Eq. 17})$$

$$Pr = \frac{C_P \mu}{k} \quad (\text{Eq. 18})$$

As propriedades dos fluidos devem ser avaliadas à temperatura média. Neste caso considerou-se a temperatura de 47,5 °C (cerca de 321 K), no caso da mistura reaccional, e

de 22°C no caso da água de arrefecimento, por se supor que em média se deverá elevar pouco a sua temperatura no permutador. As propriedades dos constituintes da mistura reaccional e da água estão indicadas nas tabelas (12) a (15).

Tabela 12: Massa específica dos constituintes da mistura reaccional e da água.

Constituinte	ρ (kg/m ³)	T (K)	Referência
Biodiesel de soja	869	323	[23]
Glicerol	1247	320	[22]
Metanol	737	321	[24]
Água	997	295	[25]

Tabela 13: Capacidade calorífica a pressão constante dos constituintes da mistura reaccional e da água.

Constituinte	C_p (J/kg K)	T (K)	Referência
Biodiesel de soja	2049	320	[26]
Glicerol	2564	320	[22]
Metanol	2617	321	[20]
Água	4181	295	[25]

Tabela 14: Viscosidade dos constituintes da mistura reaccional e da água.

Constituinte	μ (Pa s)	T (K)	Referência
Biodiesel de soja	$4,228 \times 10^{-3}$	323	[27]
Glicerol	0,210	320	[22]
Metanol	$0,43 \times 10^{-3}$	321	[25]
Água	$0,959 \times 10^{-3}$	295	[25]

Tabela 15: Condutividade térmica dos constituintes da mistura reaccional e da água.

Constituinte	k (W/m K)	T (K)	Referência
Biodiesel de soja	0,154	ND	[28]
Glicerol	0,287	320	[22]
Metanol	0,197	323	[25]
Água	0,606	295	[25]

A massa específica média da mistura reaccional foi obtida pela equação (19), onde w_k representa a fracção mássica de cada constituinte. Os valores médios da condutividade térmica e da capacidade calorífica da mistura foram obtidos da média dos valores individuais, ponderada pela composição mássica (equações 20 e 21). A viscosidade média da mistura é um parâmetro mais complicado de estimar, em particular neste sistema em que a mistura não é homogénea (trata de uma emulsão de duas fases líquidas): neste trabalho usou-se a equação (22), proposta por Olney e Carlson [29] mas fica em aberto a tentativa de tentar obter experimentalmente esta propriedade quando a instalação estiver a funcionar. Na equação (22), x_k representa a fracção molar de cada constituinte da mistura.

$$\frac{1}{\rho} = \frac{w_{biodiesel}}{\rho_{biodiesel}} + \frac{w_{glicerol}}{\rho_{glicerol}} + \frac{w_{metanol}}{\rho_{metanol}} \quad (\text{Eq. 19})$$

$$C_P = w_{biodiesel} C_{P,biodiesel} + w_{glicerol} C_{P,glicerol} + w_{metanol} C_{P,metanol} \quad (\text{Eq. 20})$$

$$k = w_{biodiesel} k_{biodiesel} + w_{glicerol} k_{glicerol} + w_{metanol} k_{metanol} \quad (\text{Eq. 21})$$

$$\ln \mu = x_{biodiesel} \ln \mu_{biodiesel} + x_{glicerol} \ln \mu_{glicerol} + x_{metanol} \ln \mu_{metanol} \quad (\text{Eq. 22})$$

A capacidade calorífica do biodiesel, indicada na tabela (13) e usada na equação (20), foi estimada pela média ponderada em termos molares dos valores publicados por van Bommelet al. [26] para o éster metílico do ácido hexadecanóico (576,47 J/mol K) e para o éster metílico do ácido octadecanóico (639,00 J/mol K). Não foram encontrados dados na literatura para o biodiesel. Usaram-se as fracções molares dos ácidos gordos constituintes do biodiesel de soja (indicados na tabela 3), agrupando os ácidos com 16 e 18 carbonos.

Determinados os valores médios da mistura, que se indicam na tabela (11), foi necessário fixar as características do permutador de calor, designadamente as dimensões dos dois tubos. O diâmetro interno do tubo interior foi escolhido tendo em conta o diâmetro da saída

da bomba ($\frac{1}{4}$ de polegada = 6,35 mm), e considerando-se uma espessura de 1,2 mm. O tubo exterior foi escolhido com um diâmetro de $\frac{3}{4}$ polegada (19,05 mm), e com a mesma espessura, mas esta não é relevante nos cálculos. O comprimento do tubo exterior, que determina a área de transferência de calor, foi fixado em 30 cm.

Tabela 16: Valores médios estimados para as propriedades termo-físicas da mistura reaccional.

ρ (kg/m ³)	C_p (J/kg K)	μ (Pa s)	k (W/m K)
877,5	2140	$2,77 \times 10^{-3}$	0,169

Para calcular a velocidade média da mistura reaccional considerou-se o caudal igual a 10 L/min, compatível com a bomba escolhida, e usou-se o diâmetro interno do tubo interior e a massa específica indicada na tabela (16). Obteve-se o valor de 5,26 m/s. Para calcular a velocidade da água no permutador considerou-se um caudal também de 10 L/min. Verificou-se no laboratório que o caudal da rede de água pode atingir cerca de 20 L/min. Para calcular a velocidade da água é necessário determinar a área da secção recta da passagem entre os dois tubos. No caso de tubos concêntricos, Incropera e De Witt [22] propõem a utilização do diâmetro hidráulico, D_h , que neste caso é simplesmente a diferença entre o diâmetro interno do tubo exterior, e o diâmetro externo do tubo interior. A velocidade da água foi estimada como sendo de 0,4 m/s. Optou-se por manter este valor mais baixo que o da mistura reaccional, para manter uma queda de pressão reduzida do lado da água, onde não se projectou colocar qualquer bomba.

A substituição dos dados termo-físicos, geométricos e hidrodinâmicos nas equações (17) e (18), permite calcular o número de Nusselt pela equação (15), e depois o coeficiente parcial de transferência de calor pela equação (16). Os resultados estão indicados na tabela (17).

Tabela 17: Cálculo dos coeficientes parciais de transferência de calor dos dois lados do permutador.

	Lado interno (mistura reaccional)	Lado externo (água de arrefecimento)
Re (-)	10573	9855
Pr (-)	35,18	6,62
Nu (-)	110,9	76,72
h (W/m K)	2948	2792

Para estimar o coeficiente global de transferência de calor, através da equação (14), considerou-se o coeficiente de incrustação do lado da mistura reaccional, f_i , igual a 0,0009 $\text{m}^2 \text{ K/W}$, e do lado da água, f_e , igual a 0,0001 $\text{m}^2 \text{ K/W}$ [22]. Com estes valores e com os resultados da tabela (17), obteve-se um valor de U_i igual a 665 $\text{W/m}^2 \text{ K}$. Segundo Incropera e De Witt [22], os valores típicos, considerando o arrefecimento de líquidos orgânicos, são de 110 a 350 $\text{W/m}^2 \text{ K}$. Nos cálculos seguintes irá usar-se o valor calculado. Deixa-se para aplicação experimental a determinação do valor real na instalação laboratorial.

O balanço de energia ao sistema durante o arrefecimento, é análogo à equação (6), e dado pela equação (23), tendo presente que não se deve agora desprezar o trabalho da bomba, em termos de energia transferida para o fluido, e que o calor transferido varia com o tempo, em função da variação das temperaturas no permutador.

$$\frac{dT}{dt} = \frac{1}{MC_V} [Q(t) + W] \quad (\text{Eq. 23})$$

O calor transferido é dado pela equação (10), pelo que é necessário saber calcular as várias temperaturas de entrada e de saída no permutador. Para o efeito consideram-se os balanços de energia parciais, a cada fluido: equação (24) para a água de arrefecimento, e equação (25) para a mistura reaccional. A explicitação destas equações respectivamente em termos de T_{WS} e de T_S , permite reduzir o problema apenas a duas variáveis: t e T .

$$Q(t) = \dot{m}_W C_{PW} (T_{WS} - T_{WE}) \quad (\text{Eq. 24})$$

$$Q(t) = \dot{m}_R C_{PR} (T - T_S) \quad (\text{Eq. 25})$$

Procedeu-se à integração numérica da equação (23) pelo método de Euler, com um passo de 5 segundos, considerando em conjunto as equações (10), (11), (24) e 25). Na equação (10) usou-se o valor calculado de $U_i = 665 \text{ W/m}^2 \text{ K}$. A área do permutador é de $7,98 \times 10^{-3} \text{ m}^2$, face aos diâmetros já referidos. Tendo em conta os caudais volumétricos definidos, o

caudal mássico da água na equação (24) é de 0,167 kg/s, e o caudal mássico de mistura reaccional na equação (25) é de 0,146 kg/s. As capacidades caloríficas são a indicada na tabela (13) para a água, e na tabela (16) para a mistura. Usou-se para o aço 316 um valor de k igual a 13,4 W/m K e de C_p igual a 468 J/kg K [22].

A temperatura de entrada da água (T_{WE}) foi fixada em 20 °C, como já referido, e a temperatura inicial da mistura é de 65 °C. Na figura (10) representa-se a evolução estimada da temperatura T com o tempo, até que esta atinja o valor de 30 °C. Definiu-se este valor como a temperatura aceitável da mistura reaccional para as etapas seguintes de separação e purificação. Verifica-se que o tempo de arrefecimento nestas condições é de 34 minutos. A verificação experimental deste tempo será um objectivo interessante.

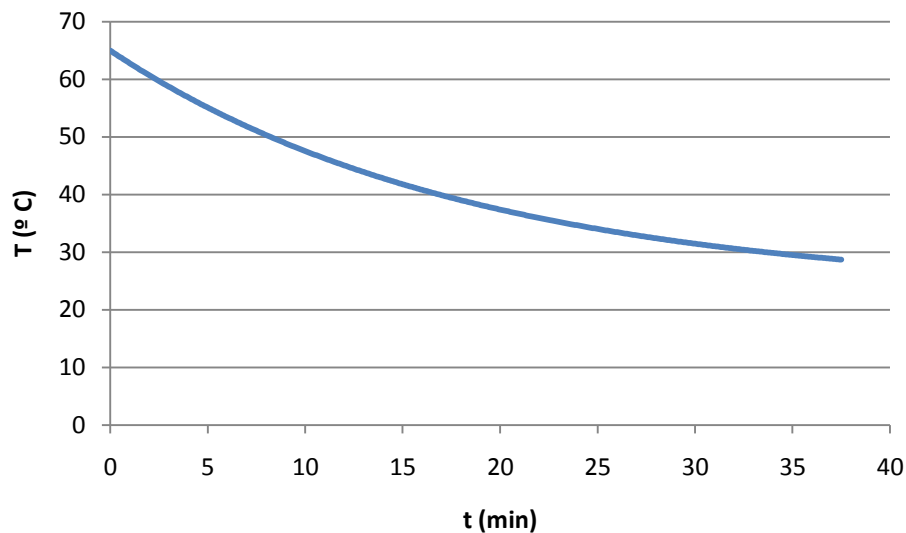


Figura 8: Evolução da temperatura da mistura reaccional com o tempo.

Também foram analisado vários cenários, variando-se o comprimento do permutador entre 20 e 40 cm, e o diâmetro do tubo exterior entre $\frac{3}{4}$ e 1 polegada.

Ao se utilizar o valor de $U = 350$ W/mK, o tempo de arrefecimento é de 80 minutos.

5. Descrição e dimensionamento dos equipamentos

5.1. Reactor “batch”

É necessário realçar determinadas características na escolha do reactor. Que passam pelo método de funcionamento, as condições básicas de processamento, o tamanho global do reactor (configurações e dimensões), a composição e condição física dos produtos e temperatura e pressão de funcionamento do reactor [30].

O reactor escolhido para o processo é denominado por “batch”, ou seja, é um reactor descontínuo, sendo este o tipo mais utilizado na realização de reacções de preparação em pequena escala no laboratório [30].

5.1.1. Material de construção

O aço inox 316 pertence ao grupo dos aços inoxidáveis austeníticos da série 300, denominada como a mais importante da série. Esta série abrange aços com 16 a 26% de cromo, até cerca de 22% de níquel, e 2% de manganês, e pequenas quantidades de cobre, molibdénio, silício, alumínio, titânio e nióbio, adicionados para conferir certas características como a resistência a oxidação e a resistência a picada de halogenetos. Podemos verificar os aços mais comuns deste grupo na tabela (18) [31].

Tabela 18: Composição padrão de alguns aços austeníticos da série 300 [31] [32].

Tipo	Composição (%)							
	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S	Outros
301	0,15	2,00	1,00	16,0-18,0	6,0-8,0	0,045	0,03	-
304	0,08	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-10,5	0,045	0,03	-
304L	0,03	2,00	1,00	18,0-20,0	8,0-12,0	0,045	0,03	-
310	0,25	2,00	1,50	24,0-26,0	19,0-22,0	0,045	0,03	-
314	0,25	2,00	1,5-3,0	23,0-26,0	19,0-22,0	0,045	0,03	-
316	0,08	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,03	2,0-3,0 Mo
316L	0,03	2,00	1,00	16,0-18,0	10,0-14,0	0,045	0,03	2,0-3,0 Mo
317	0,08	2,00	1,00	18,0-20,0	11,0-15,0	0,045	0,03	3,0-4,0 Mo

Dos grupos expressos na tabela, o tipo 304 é o mais usual na prática laboral, pois apresenta excelente resistência à corrosão e a um baixo custo, sendo empregue em cerca de 50% de todas as aplicações de aço inoxidáveis.

Os aços que contêm molibdénio (tipos 316/317) têm melhor resistência à corrosão, nomeadamente em meios ácidos, porém tem um custo mais elevado. A adição de molibdénio estabiliza a forma austenítica de aço, mas aumentado a quantidade de níquel fá-lo estabilizar [31].

Em temperaturas ambientais ou moderadas, são completamente inertes à água doce, atmosfera em geral, vapor de água e meios de baixa corrosão. Também são praticamente inalteráveis em contacto com meios pouco corrosivos, como por exemplo, óleos vegetais, produtos alimentares e farmacêuticos em geral, bem como soluções salinas neutras ou alcalinas. Para todo este tipo de operações os aços 310, 316 e 317 são melhores que os restantes.

O reactor será projectado em aço inox 316, como já foi referido anteriormente, para um volume de 3 a 4L. De forma cilíndrica, com a parte inferior em cone, de forma a facilitar o escoamento dos líquidos. A ligação do reactor com a tubagem será efectuada através de flanges, tanto na parte superior como na inferior. Na parte superior, a ligação com a tubagem será efectuada na tampa, em que esta ligar-se-á ao reactor por flange. A tampa

terá quatro orifícios, um para a tubagem de entrada dos fluidos no reactor, um para o manómetro de pressão, um para o sensor de temperatura e um para uma válvula de segurança. Na parte inferior, a parte de escoamento (saída dos fluidos) será ligado por flanges a tubagem. O reactor está representado na figura (9).

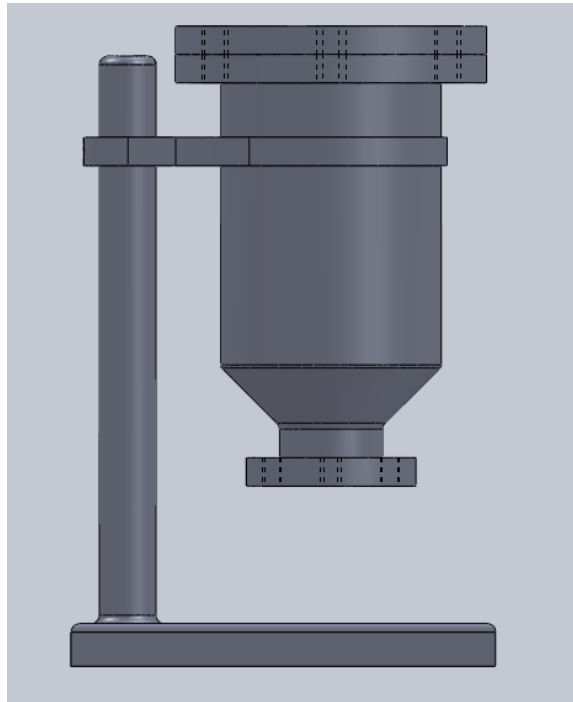


Figura 9: Reactor em aço inox 316 com suporte, desenhado em *solidworks*.

5.1.2. Dimensionamento do Reactor

Para dimensionar o reactor, há a necessidade de admitir um valor para o seu volume, de forma a proceder aos cálculos de dimensionamento. Como tal para calcular o diâmetro do reactor, fixou-se o volume de 3L (3000 cm³), que confere com o volume considerado nos balanços de massa e de energia (equação 3). Os cálculos das dimensões do reactor, que será composto por uma parte cilíndrica e outra cónica, são efectuados separadamente.

$$V = \pi \times r^2 \times h \quad (\text{Eq. 26})$$

Admitindo a relação entre diâmetro e a altura de 1 para 1,5, então $h = 1,5 \times D$ e $D/2 = r$. Substituindo na equação (26) a relação admitida tem-se:

$$\begin{aligned} V &= \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times h \\ V &= \frac{\pi \times D^2 \times 1,5D}{4} \\ V &= 1,18 \times D^3 \\ D &= \sqrt[3]{\frac{3000}{1,18}} \cong 13,64 \text{ cm} \end{aligned}$$

Obteve-se assim um diâmetro de 13,64 cm. Pela relação entre o diâmetro e a altura calcula-se a altura, dada por $h = 1,5 \times D = 13,64 \times 1,5 = 20,46$ cm.

Após se obter as dimensões da parte cilíndrica, procedeu-se à determinação das dimensões e volume da parte cónica.

$$V_{cone} = \frac{1}{3} \times \pi \times r^2 \times h \quad (\text{Eq. 27})$$

Como tal admitindo em que a altura é igual ao raio, tem-se:

$$\begin{aligned} V &= \frac{1}{3} \times \pi \times \left(\frac{D}{2}\right)^2 \times \left(\frac{D}{2}\right) \\ V &= \frac{1}{3} \times \pi \times \left(\frac{13,64}{2}\right)^2 \times \frac{13,64}{2} \\ V &= \frac{1}{3} \times \pi \times 46,51 \times 6,82 \cong 332,2 \text{ cm}^3 \cong 0,33 \text{ L} \end{aligned}$$

Por fim, sabendo que o Volume do cilindro + Volume do cone = 3L + 0,33 L = 3,33L, será o Volume total do reactor.

Depois de determinar as dimensões e volume do reactor, pode-se determinar a sua espessura. Para tal, saber é necessário determinar a que pressão e temperatura irá funcionar o sistema. Através das referências bibliográficas, o funcionamento do processo poderá atingir os valores máximos de 120 °C e 12 bar [3].

A pressão de projecto é considerada 10% acima da pressão de funcionamento, então [33]:

$$P_i = (12-1) \times 1,1 = 12,1 \text{ bar} = 1,21 \text{ N/mm}^2$$

Para o cálculo da espessura das paredes do reactor usou-se a equação (28), em que “e” é a espessura das paredes, P_i é a pressão de sistema, D_e é o diâmetro externo do reactor e f é a tensão de projecto típica [33].

A tensão de projecto típica é de 144,94 N/mm² (a 120°), estimada através de uma regressão linear [33].

$$e = \frac{P_i D}{2f} \quad (\text{Eq. 28})$$

$$e = \frac{1,21 \times 136,4}{2 \times 144,94}$$

$$e = \frac{165,044}{289,88} \cong 0,57 \text{ mm}$$

As paredes do reactor têm 0,57 mm de espessura. Considerando a margem de corrosão de 2 mm, será de 2,57mm.

Para o cálculo da espessura da tampa em flange usou-se a equação (29), em que C_p é uma constante de projecto, que depende da fixação da periferia expresso por 0,45 [33].

$$e = C_p D \sqrt{\frac{P_i}{f}} \quad (\text{Eq.29})$$

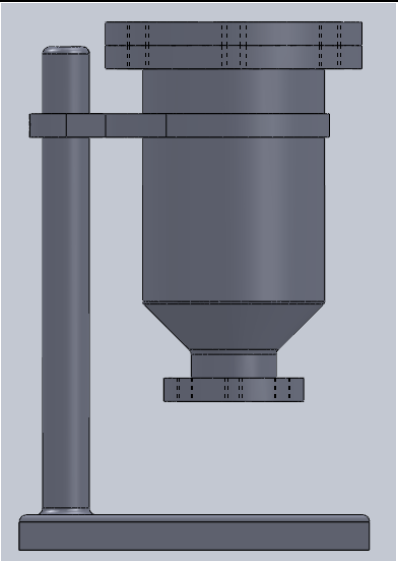
$$e = 0,45 \times 136,4 \times \sqrt{\frac{1,21}{144,94}}$$

$$e = 61,38 \times 0,091 = 5,59 \text{ mm}$$

A espessura da tampa do reactor será 5,59 mm, que, considerando uma margem de 2 mm de corrosão, será de 7,59 mm.

Na tabela (19) resumem-se as características e dimensões do reactor dimensionado.

Tabela 19: Caracterização do reactor.

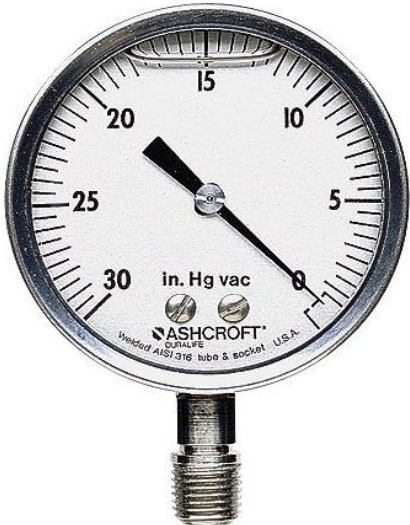
	Características
	<ul style="list-style-type: none"> • Material de construção: aço inoxidável 316; • Volume do reactor: 3,33L; • Temperatura máxima de utilização: 120°C; • Pressão máxima de utilização: 12 bar;
	Dimensões
	<ul style="list-style-type: none"> • Altura: 27,28 cm; • Diâmetro: 13,64 cm; • Conexão de entrada: ¼”; • Conexão de saída: ⅜”;

5.1.3. Acessórios do reactor

Ao reactor serão agregados acessórios, tais como: um medidor de pressão, um sensor de temperatura e uma válvula de segurança. Estes acessórios serão essenciais no controlo do processo. Uma característica comum a todos é o material de contacto das partes molhadas, que será de aço inox 316. Porém, também têm de corresponder aos parâmetros (temperatura e pressão) a utilizar no processo.


Um dos acessórios do reactor é o medidor de pressão. Este foi escolhido entre os catálogos consultados, estando as suas características referidas na tabela (20).

Tabela 20: Caracterização do medidor de pressão [34].

	Características
	<ul style="list-style-type: none"> • Material Molhado: 316 Aço Inox; • Precisão: $\pm 1\%$ (ANSI/ASME grau B); • Alcance: 0 a 200 psi; • Conexão ao reactor: $\frac{1}{4}$" NPT (M); • Líquido de preenchimento: glicerina (melhora a visibilidade quando há vibrações);

Outro acessório necessário ao reactor, que fará a medição de temperatura, é o sensor de temperatura, também escolhido por catálogo e com características constantes da tabela (21).

Tabela 21: Caracterização do sensor de temperatura [35].

	Características
	<ul style="list-style-type: none"> • Material Molhado: 316 Aço Inox; • Sensor: Simples, técnica de 3fios, Classe B; • Alcance: -25°C a 250°C; • Conexão ao reactor: $\frac{1}{2}$" BSP; • Comprimento do sensor: 50 a 150 mm;

Por último, um acessório importante, tomado como meio de precaução do sistema, que é a válvula de segurança constante na tabela (22).

Tabela 22: Caracterização da válvula de segurança [36].

	Características
	<ul style="list-style-type: none"> • Material Molhado: 316 Aço Inox; • Temperatura de trabalho: -195 °C a 180 °C; • Conexão ao reactor: ½" NPT; • Pressão de ajuste: 3,3 a 50 bar;

5.2. Bomba centrífuga

Optou-se por não se dotar o reactor com um equipamento de agitação interno, utilizando-se um sistema de recirculação externo, utilizando-se para o efeito uma bomba. A escolha da bomba teve em conta que um dos fluidos viscoso, o óleo, o que pode tornar difícil a sua movimentação. A bomba tem de corresponder a alguns parâmetros importantes, tais como: material das partes molhadas, a temperatura, pressão e caudal do processo.

De formar a poder seleccionar a bomba mais indicada ao processo, estimou-se o caudal necessário para garantir a mistura do conteúdo do reactor. Como tal, segundo a bibliografia, a agitação de uma mistura líquido/líquido requer aproximadamente 1kW/m^3 e uma velocidade de 0,08 a 0,1 m/s [25].

O tempo necessário para se garantir a mistura depende da viscosidade do fluido, do volume a ser misturado e, indirectamente, da potência a ser consumida. Para um agitador ou turbina, na mistura de líquidos e soluções com agitação moderada, o tempo de mistura para um reactor “batch” pode ser estimado pela equação (30) [25].

$$\theta_r = 1200 \left(\frac{\mu \times V'}{P} \right)^{0,5} \left(\frac{V'}{1,0 m^3} \right)^{0,2} \quad (\text{Eq.30})$$

Considerando o volume de $3,33 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (volume total estimado para o reactor); uma massa específica do óleo de soja de $\rho = 913,8 \text{ kg/m}^3$ [3], e uma viscosidade cinemática do óleo de soja de $\nu = 32,6 \text{ mm}^2/\text{s}$ [2] (através dos dois últimos dados podemos calcular a viscosidade do fluído).

$$\nu = \frac{\mu}{\rho} \Leftrightarrow \mu = \nu \times \rho = 913,8 \times 32,6 \times 10^{-6} = 0,0298 \text{ kg/m.s} \quad (\text{Eq. 31})$$

A potência poderá ser estimada pela relação anteriormente já referida.

$$P = \frac{1000 w}{m^3} \times V m^3 = 1000 V$$

Podendo, assim, determinar-se o tempo de mistura para um reactor “batch”:

$$\theta_r = 1200 \times \left(\frac{0,0298 \times V}{1000 V} \right)^{0,5} \left(\frac{3,33 \times 10^{-3}}{1,0} \right)^{0,2} = 20,93 \text{ s} \approx 21 \text{ s}$$

Por fim, calculou-se o caudal para o sistema projectado, através da equação (32).

$$\theta_r = \frac{V}{Q} \Leftrightarrow Q = \frac{V}{\theta_r} = \frac{3,33 L}{21 s} = 0,16 L/s \approx 9,6 L/\text{min} \quad (\text{Eq. 32})$$

Após a determinação do caudal, tentou-se escolher a bomba centrífuga mais indicada, entre os catálogos a que foi possível ter acesso. Nas seguintes tabelas (23) e (24) indicam-se duas possíveis bombas para o processo.

Tabela 23: Caracterização da bomba centrífuga 316 aço inox por accionamento magnético [34].

	Características
	<ul style="list-style-type: none"> • Material Molhado: 316 Aço Inox; • Caudal máximo: 10,6 L/min; • Pressão máxima: 13,8 bar; • Temperatura máxima do fluido: 121 °C; • Conexão de entrada: 3/8" NPT (F); • Conexão de saída: 1/4" NPT (F); • Motor: 3150 rpm; 50/60 Hz; 115/230 VAC; 1/6 hp; XPRF; • Dimensões: 35,24 C x 15,24 L x 13,21 A (cm)



Tabela 24: Caracterização da bomba centrífuga por accionamento magnético [37].

	Características
	<ul style="list-style-type: none"> • Material Molhado: 316 Aço Inox; • Caudal máximo: 27 L/min; • Pressão máxima: 13,6 bar; • Temperatura máxima do fluido: 122 °C; • Conexão de entrada: 3/8" NPT (F); • Conexão de saída: 1/4" NPT (F); • Motor: 9000 rpm;




5.3. Aquecedor e permutador de calor

Na selecção do equipamento de aquecimento, teve-se em conta os balanços de energia já efectuados, pois nestes estimou-se que seria necessária uma potência de 300W ou superior. Para este valor, a escolha recaiu num cabo de fibra de vidro isolado, recomendado para aquecimento de tubos de pequeno diâmetro e de vários tipos de materiais (ex. metal,

cerâmica e vidro de aquecimento). Trata-se de um cabo flexível ajustável ao tamanho da tubagem e ao espaço de trabalho. Indica-se na tabela (25) as suas características.

Tabela 25: Caracterização do equipamento de aquecimento, cabo de fibra de vidro [34].

	Características
	<ul style="list-style-type: none"> • Material: Fibra de Vidro; • Potência: 416W • Temperatura máxima: 454°C; • Comprimento do cabo: 5,49 m; • Corrente: 240 VAC;

Para arrefecimento da mistura após a reacção, o equipamento será um permutador de tubos concêntrico, construído mediante valores de projecto, e tendo em conta os balanços de energia. No capítulo 4 definiu-se que o permutador teria um comprimento de 30 cm, com um diâmetro de $\frac{3}{4}$ de polegada (tubo exterior), sendo o tubo interior igual ao da tubagem de recirculação após a bomba.

5.4. Tubagem e Válvulas

Os constituintes de ligação aos equipamentos são as tubagens, curvas, tês e as válvulas, sendo todos estes acessórios serão de aço inox 316, apropriados para as condições do processo. As válvulas são de esfera, pois são válvulas mais indicadas para fins de seccionamento.

A tubagem a utilizar no processo divide-se em dois tipos de tamanho, dependentes da entrada e saída da bomba centrífuga. A ligação de entrada da bomba tem um tamanho de $\frac{3}{8}$ de polegada, pelo que se optou por usar tubagem do mesmo calibre entre a bomba e a

ligação a saída do reactor. Estima-se um metro de tubagem necessário para a ligação, tendo em conta que também será necessário uma curva, um tê e duas válvulas.

A saída da bomba apresenta um tamanho de $\frac{1}{4}$ de polegada, representando assim o tamanho necessário da tubagem para efectuar a ligação de retorno à entrada do reactor. Nesta segunda parte estimou-se a necessidade de dois metros de tubagem, juntamente com cinco curvas, um tê e duas válvulas.

Para uma melhor perspectiva, podemos verificar na figura (10) uma projecção da linha de montagem dos equipamentos, das tubagens, válvulas e acessórios.

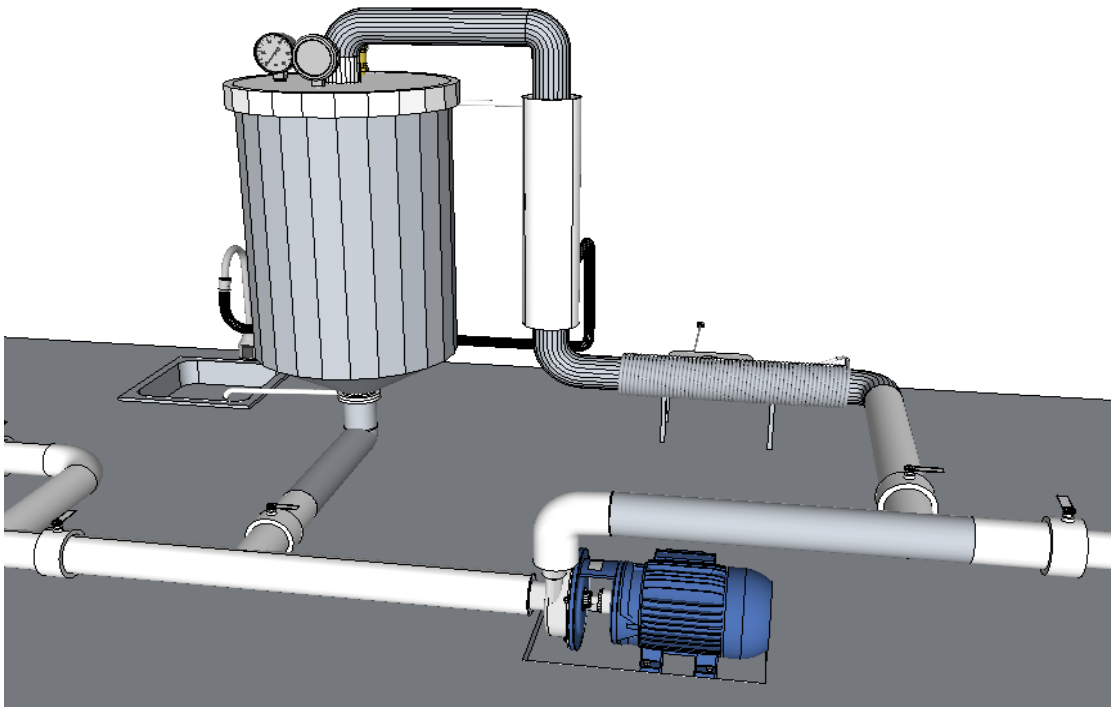


Figura10: Projecção através dimensões (3D) da linha de processo da parte reaccional, desenvolvida no programa *GoogleSketchUp*.

5.5. Orçamentação

Todos os equipamentos já descritos, bem como os acessórios, foram seleccionados pelas condições impostas ao processo de produção. Foram consultados vários catálogos de várias empresas, a fim de se encontrar o mais adequado.

Alguns dos catálogos visualizados pertenciam a empresas como: Cole-parmer [34], Bamo [35], Herose [36], Micropump [37] e Tubinox [38]. Alguns catálogos apresentavam os preços de compra dos artigos, outros só por pedido. No entanto o reactor e o permutador de calor concêntrico serão fabricados por medida perante as dimensões do processo. Os custos dos mesmos foram obtidos apenas por indicação verbal. Na tabela 26 indica-se a estimativa de custos de aquisição para toda a instalação.

Tabela 26: Estimativa dos custos na aquisição de toda a instalação.

Equipamento	Custo
Reactor	500,00€
Medidor de pressão	71,51€
Sensor de temperatura	53,31€
Válvula de segurança	10,00€
Bomba centrífuga	1516,13€
Aquecedor	284,47€
Permutador de calor concêntrico	50,00€
Tubagem	72,52€
Válvulas	14,00€
Total	2571,94€

Este investimento não se destina a fins lucrativos, mas sim para fins lectivos e experimentais para fomentar o desenvolvimento no ensino laboratorial. Futuramente cada equipamento pode ser uma base de estudo para aperfeiçoamento da unidade laboratorial.

O reactor e o permutador de calor poderão eventualmente ser construídos nos laboratórios de Engenharia Mecânica da Escola Superior de Tecnologia de Abrantes, o que também poderá representar uma oportunidade de aplicação prática de conhecimentos, no âmbito do curso de licenciatura em Engenharia Mecânica. De forma semelhante, a implementação de

um sistema de controlo e de aquisição de dados poderá ser objecto de aplicação prática no âmbito da licenciatura em Engenharia Electrónica e de Computadores, da Escola Superior de Tecnologia de Tomar.

6. Considerações Finais

O biodiesel é uma das vertentes das bioenergias com maior relevo no panorama Nacional actual, talvez apenas suplementado pela produção de energia eléctrica em centrais de biomassa. Entre os biocombustíveis com possível aplicação nos transportes rodoviários, é o único com expressão em Portugal. Existem já cinco unidades industriais de grande dimensão a produzir biodiesel em Portugal, a partir de óleos vegetais virgens. Além destas unidades industriais, existem algumas de pequena dimensão, e em pequeno número, que utilizam óleos usados.

A nível Nacional não deve existir espaço para a entrada de novos produtores de grande dimensão, mas certamente que existe um espaço maior para os pequenos produtores. E, estes últimos, poderão beneficiar do conhecimento que pode ser obtido de experimentação em pequena escala.

Por outro lado, a sustentabilidade das matérias-primas actualmente usadas na produção de biodiesel tem vindo a ser muito discutida, em particular pela competição com as actividades agro-alimentares. Uma forma de contornar o problema passa pela capacidade de se usarem outras matérias-primas, de segunda ou de terceira geração. Também aqui poderá ser relevante a utilidade de uma instalação laboratorial.

Neste contexto, o projecto em estudo teve como finalidade o projecto de uma unidade laboratorial de produção de biodiesel. Para tal foi necessário estimar e aproximar valores, pois nem toda a informação estava disponível, mas acredita-se que se estabeleceram os critérios e condições fundamentais de dimensionamento, tendo em conta que na prática se poderão efectuar os necessários acertos. A própria verificação, ou não, dos pressupostos tomados, poderá servir de tema de leccionação ou investigação.

A unidade laboratorial destina-se a fins de ensino e investigação, podendo testar-se diversos tipos de matérias-primas e condições de processo. Os balanços de massa e de energia, bem como o dimensionamento, foram elaborados tendo como base de trabalho a transesterificação alcalina de óleo de soja, com metanol. No entanto, a unidade foi

projectada com material de aço inox 316, o que permite que também possa utilizar a catálise ácida.

Além dos estudos relacionados com a produção de biodiesel, a instalação laboratorial projectada pode ser usada para outros processos reaccionais, ou para estudos de fenómenos de transferência, em particular de transferência de calor: será interessante validar os cálculos efectuados para o dimensionamento do sistema de aquecimento eléctrico, e para o permutador de calor destinado ao arrefecimento dos produtos da reacção.

Este trabalho deixa alguns pontos em aberto, como a conclusão do dimensionamento da linha de processo, que envolve a separação das fases Biodiesel/Glicerol, a purificação de ambas as fases e o aproveitamento do metanol em excesso.

7. Bibliografia

- [1] - SOETAERT, W., VAN DAMME, (2009). *Biofuels*, John Wiley & Sons, Lda. ISBN: 978-0-470-02674-8
- [2] - KNOTHE, G., VAN GERPEN, J., KRAHL, J. (2005). *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press.
- [3] - DRAPCHO, C.M., NHUAN, N.P., WALKER, T.H., (2008). *Biodiesel Engineering Process Technology*, McGraw-Hill Companies, inc.
- [4] - Grupo ESV, <http://www.esvgroup.com/esv-operations/biofuels> (10/01/2012)
- [5] - DEMIRBAS, A. (2008). *Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*, Springer-Verlag London Limited.
- [6] - European Biodiesel Board, <http://www.ebb-eu.org/biodiesel.php> (10/01/2012)
- [7] - Biofuels Now, http://www.biofuelsnow.co.uk/benefits_of_biofuels.php (12/01/2012)
- [8] - America's Advanced Biofuel, <http://www.biodieselsustainability.com/better-for-the-environment/biodiesel-emissions/> (13/01/2012)
- [9] - Home made biodiesel, <http://www.home-made-biodiesel.com/biodiesel-emissions.html> (12/01/2012)
- [10] - WEAST, R.C., ASTLE, M.J., BEYER, W.H., (1988) *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 69th ed., CRC Press, inc.
- [11] - SINGH, S.P., SINGH, D., (2009). *Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review*, Elsevier Lda. DOI:10.1016/j.rser.2009.07.017
- [12] - Wikipedia, <http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel> (14/10/2012)
- [13] - Pinhão manso, <http://www.pinhaomanso.com.br/pinhaomanso.html> (14/01/2012)
- [14] - ABREU, Y.V., OLIVEIRA, M.A., GUERRA, S.M., (2010). *Energia, Economia e Energia, Economia e Rotas Tecnológicas*, Eumed.net. ISBN: 978-84-693-6489-5
- [15] - DEMIRBAS, A. (2009). *Biofuels: Securing the Planet's Future Energy Needs*, Springer-Verlag London Limited.
- [16] - NIST Chemistry WebBook, <http://webbook.nist.gov/chemistry/> (15/09/2012)

- [17] - BASF The Chemical Company, <http://www.basf.com.br/default.asp?id=6258> (15/09/2012)
- [18] - BIODIESEL, Barreiras, Potencial e Impactos, http://www.esru.strath.ac.uk/EandE/Web_sites/06-07/Biodiesel/biodieselp.htm (15/09/2012)
- [19] - PERRY, R.H., GREEN, D.W., (1999). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 7th ed., McGraw-Hill Companies, inc.
- [20] - FELDER, R.M., ROUSSEAU, R.W. (2000). *Elementary Principles of Chemical Processes*, 3rd ed., John Wiley & Sons
- [21] - HAMMOND, E.G., JOHNSON, L.A., SU, C., WANG, T., WHITE, P.(2005). Soybean Oil, in *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, Volume 2, 6th ed., Shahidi, F., Ed., John Wiley and Sons.
- [22] - INCROPERA, F.P., DE WITT, D.P. (2002). *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*, 5th ed., John Wiley & Sons
- [23] - MACHADO, F.A.L., ZANELATO, E.B., GUIMARÃES, A.O., SILVA, E.C., MANSANARES, A.M. (2012). Thermal properties of biodiesel and their Corresponding precursor vegetable oils obtained by photopyroelectric methodology. *International Journal of Thermophysics*, in print (DOI: 10.1007/s10765-012-1245-6; <http://www.springerlink.com/content/cm5r564l48w8l620/>)
- [24] - POLING, B.E., THOMSON, G.H., FRIEND, D.G., ROWLEY, R.L., WILDING, W.V. (2008). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., McGraw-Hill
- [25] - PETERS, M.S., TIMMERHAUS, K.D., WEST, R.E. (2003). *Plant Design and Economics for Chemical Engineers*, 5th ed., McGraw-Hill
- [26] - VAN B=MMEL, M.J., OONK, H.A.J., VAN MILTENBURG, J.C. (2004). Heat capacity measurements of 13 methyl esters of n-carboxylic acids from methyl octanoate to methyl eicosanoate between 5 K and 350 K. *Journal of Chemical Engineering Data*, 49 (4), 1036-1042.
- [27] - CERIANI, R., GONÇALVES, C.B., COUTINHO, J.A.P. (2011). Prediction of viscosities of fatty compounds and biodiesel by group contribution. *Energy and Fuels*, 25 (8), 3712-3717.

- [28] - MACHADO, M.S., ZUVANOV, V.C., ROJAS, E.E.G., ZUNIGA, A.D.G., COSTA, B.S. (2012). Thermophysical properties of biodiesel obtained from vegetable oils: corn, soy, canola and sunflower. *EnciclopédiaBiosfera*, 8 (14), 917-926.
- [29] - OLNEY, R.B., CARLSON, G.J. (1947). Power absorption in mixers. *Chemical Engineering Progress*, 43 (3), 463-480.
- [30] - COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., (1985). *Tecnologia Química*, Volume 3, 3ª ed., Fundação Calouste Gulbenkian.
- [31] - ASM Metals Handbook, (1990). *Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloy*, Volume 1, 10th ed, ASM International.
- [32] - Euro-inox, The European Stainless Steel Development Association, www.euro-inox.org (21/03/2012)
- [33] - COULSON, J.M., RICHARDSON, J.F., (1989). *Tecnologia Química*, Volume 6, Fundação Calouste Gulbenkian.
- [34] - Cole-Parmer, www.coleparmer.com (25/06/2012)
- [35] - Bamo, www.bamo.eu (25/07/2012)
- [36] - Herose, www.herose.com (30/07/2012)
- [37] - MicroPump, www.micropump.com (16/10/2012)
- [38] - Tubinox, www.tubinox.pt (16/10/2012)